

Электроизоляционные материалы и системы изоляции для электрических машин

В двух книгах

Книга 1

Под редакцией

В.Г.Огонькова, С.В.Серебрянникова



Москва
Издательский дом МЭИ
2012

УДК 621.315.61:621.313.33
ББК 30.37:31.261
Э 455

Рецензент:

канд. техн. наук, доцент кафедры физики электротехнических
материалов, компонентов и автоматизированных
электротехнологических комплексов НИУ МЭИ
А.П. Черкасов

Авторы:

Ю.М. Евтушенко, Г.А. Крушевский, В.И. Лебедев,
О.С. Муракина, Д.В. Перлов, Д.В. Симонов

**Электроизоляционные материалы и системы изоляции для
Э 455 электрических машин.** В двух книгах. Кн. 1 / Ю.М. Евтушенко
и др. ; под ред. В.Г. Огонькова, С.В. Серебрянникова. — М.:
Издательский дом МЭИ, 2012. — 272 с.: ил.

ISBN 978-5-383-00697-9 (Кн. 1)

ISBN 978-5-383-00750-1

Рассмотрены свойства и способы получения сырьевых материалов и полупродуктов, используемых в электрической изоляции: слюды, бумаг и слюдяных бумаг, стеклотканей, пленок, стеклобумаг, основных классов полимеров. Описаны свойства и методы получения электроизоляционных материалов, используемых в системах электрической изоляции электрических машин и аппаратов: лакотканей, намотанных материалов, профильных стеклопластиков, материалов на основе натуральной слюды, слюдинитовой и слюдопластовой бумаг, композиционных материалов на основе пленок и стеклотканей, стеклотекстолитов.

Для широкого круга специалистов электромашиностроительной отрасли, конструкторов электрических машин и аппаратов, студентов и аспирантов вузов.

УДК 621.315.61:621.313.33
ББК 30.37:31.261

ISBN 978-5-383-00750-1
ISBN 978-5-383-00697-9 (Кн. 1)

©Авторский коллектив, 2012
© ЗАО «Издательский дом МЭИ», 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	9
Глава первая. ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	11
1.1. Слюда	11
1.2. Слюдяная бумага	14
1.3. Стеклоткань	21
1.4. Бумага.....	25
1.5. Пленка	38
1.6. Стеклобумага	49
Глава вторая. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ	54
2.1. Основные понятия и классификация	54
2.2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение	60
2.3. Свойства полимеров.....	63
2.3.1. Физические состояния полимеров. Тепловые переходы.....	63
2.3.2. Теплостойкость, термостойкость и нагревостойкость полимеров	66
2.3.3. Холодостойкость, химостойкость, влаго- (водо-) поглощаемость и влагопроницаемость	69
2.3.4. Физико-механические и электрофизические свойства полимеров.....	70
2.3.5. Переработка полимеров. Термопласты, реактопласты и эластомеры	74
2.3.6. Синтез макромолекул. Функциональные группы мономеров, олигомеров и полимеров	78
2.4. Фенолоформальдегидные смолы	81
2.5. Полиэфиры.....	87
2.6. Эпоксидные смолы и полимеры на их основе	94
2.7. Синтетические каучуки	101
2.8. Кремнийорганические полимеры.....	110
2.9. Прочие полимеры.....	117
2.9.1. Полиамиды.....	117
2.9.2. Полиимиды	121
2.9.3. Полиэфиримиды и полиамидимиды	123
2.9.4. Полиуретаны	125
2.9.5. Поликарбонаты.....	127
Глава третья. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ИЗОЛЯЦИИ	129
3.1. Полимеризация и поликонденсация	129
3.2. Оборудование для производства конденсационных полимеров	131
3.3. Связующие для производства слюдяной изоляции и композиционных материалов.....	135
3.4. Получение связующих для производства слоистых и профильных пластиков.....	141
3.5. Составы для пропитки обмоток электрических машин	144
3.6. Лаки для эмалирования проводов	157
3.7. Электроизоляционные эмали и герметики	174

<i>Глава четвертая. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА</i>	
ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	184
4.1. Лакоткани	184
4.2. Намотанные материалы	191
4.3. Профильные стеклопластики	196
4.4. Материалы на основе натуральной слюды.....	203
4.5. Материалы на основе слюдинитовой бумаги.....	207
4.6. Материалы на основе слюдопластовой бумаги	212
4.7. Композиционные материалы на основе пленок, стеклотканей, натуральных и синтетических бумаг.....	217
<i>Глава пятая. СТЕКЛОПЛАСТИКИ</i>	<i>224</i>
Список литературы	270

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ключевую роль при изготовлении и ремонте электрических машин для повышения или поддержания их технического уровня играют электроизоляционные материалы и системы изоляции на их основе, позволяющие обеспечить повышение рабочих температур, уменьшение толщины изоляции и увеличение ее теплопроводности. Особенно остро эти вопросы встают при создании новых типов электрооборудования, предназначенного для тяжелых или экстремальных условий эксплуатации.

Как правило, все новые, обладающие более высокими свойствами электроизоляционные материалы имеют синтетическое происхождение. В книге изложены сведения о технологии производства и свойствах основных сырьевых компонентов, используемых при изготовлении электроизоляционных материалов, а также описаны основные технологические процессы их изготовления, свойства и область применения. Подробно рассмотрены типы полимерных материалов и их свойства. Приведены технологические процессы их получения, свойства и назначение. Рассмотрены технологические процессы получения наиболее широко используемых электроизоляционных материалов для электрических машин и аппаратов, их свойства, области применения и технология переработки.

В первой главе (инж. О.С. Муракина) приведены основные компоненты — наполнители электроизоляционных материалов и их свойства.

Вторая глава (докт. хим. наук Ю.М. Евтушенко и канд. хим. наук Г.А. Крушевский) посвящена общим вопросам о полимерах, их свойствам и переработке.

В третьей главе (докт. хим. наук Ю.М. Евтушенко, канд. хим. наук Г.А. Крушевский и инж. Д.В. Перлов) приведены данные о производстве полимеров для электрической изоляции и оборудовании для изготовления конденсационных полимеров.

В четвертой главе (инж. О.С. Муракина) описаны технология производства и свойства электроизоляционных и композиционных материалов.

В пятой главе (В.И. Лебедев и инж. Д.В. Симонов) приведены сведения о производстве стеклопластиков, оборудовании, материалах, технологии переработки и свойствах готовых материалов.

В предлагаемой вниманию читателей книге рассмотрены вопросы современного состояния электроизоляционного материаловедения для электрических машин, технологии изготовления материалов и систем изоляции, а также методов их испытаний.

Авторы

*Всем электротехникам —
разработчикам и исследователям
электрической изоляции
посвящается*

ВВЕДЕНИЕ

В 1821 г. М. Фарадей создал модель электрического двигателя, а в 1834 г. русский ученый академик Б.С. Якоби разработал конструкцию, ставшую прототипом современных электродвигателей. За почти два столетия, прошедших с тех времен, появились различные варианты электрических машин — постоянного и переменного тока, синхронные и асинхронные, двигатели и генераторы и др., возросла мощность машин, расширился диапазон отраслей, в которых они применяются.

С самого начала и до сегодняшнего дня одним из важнейших вопросов являлся вопрос о совершенствовании электрической изоляции машины, применяемых материалах, их свойствах, позволяющих повышать технико-экономические показатели и надежность этого вида электротехнического оборудования. Важность электрической изоляции в машинах подчеркивается таким показателем, как стоимость. В современных электрических машинах стоимость изоляции составляет 50—80 % стоимости всех других материалов машины. Поскольку изоляция в процессе эксплуатации может частично или полностью заменяться, то удельный вес ее стоимости существенно возрастает.

Естественно, что первые электрические машины имели систему изоляции, основанную на простейших изоляционных материалах, известных в XIX в., — воздухе, бумаге, натуральных тканях, некоторых видах смол.

В современных электрических машинах применяется гораздо более широкая номенклатура электроизоляционных материалов, призванных обеспечить работоспособность в заданный срок службы соответствующего типа машины. Среди них — слюда и материалы на ее основе, стеклоткани и стеклобумаги, полимерные пленки, натуральные и синтетические бумаги и картоны, различные пропиточные и покровные составы (лаки, компаунды, эмали). Свойствами этих материалов достигается в большинстве случаев эксплуатационная надежность электрической машины. Она зависит, прежде всего, от нагревостойкости применяемых изоляционных материалов, их электрической прочности, влагостойкости, механических характеристик, а в особых случаях — от стойкости к окружающим средам — химически активным, тропическим и т.п.

Продолжают внедряться новые материалы. Возрастает роль такого показателя, как ремонтпригодность электрической изоляции. Ведь изоляция, подвергаясь одновременному воздействию целого ряда факторов, неизбежно стареет. Поэтому продолжают поиски новых и совершенствование известных

технологических режимов и приемов изготовления изоляции электрических машин и ее качественного ремонта. Улучшается приборная база испытаний и исследований изоляционных материалов и систем изоляции, разрабатываются новые методики оценки надежности, продления ресурса и контроля изоляции электрических машин.

Глава первая

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1. Слюда

Слюда представляет собой природный минерал с характерной кристаллической структурой. Кристаллы слюды имеют слоистую чешуйчатую форму и поэтому резко анизотропны. Они характеризуются хорошим расщеплением кристалла по основной оси, что в сочетании с совершенной спайностью обуславливает особые свойства слюды: высокие электрические характеристики, гибкость, упругость, механическую прочность. Благодаря этим свойствам слюду применяют для изоляции электрических машин: турбо- и гидрогенераторов, тяговых электродвигателей, работающих в тяжелых условиях, а также в электронике и радиопромышленности.

В природе слюда встречается в основном в четырех минералогических видах: мусковит, биотит, флогопит и лепидолит. Для производства электрической изоляции используют мусковит и флогопит.

Несмотря на то что слюда является широко распространенным минералом, промышленные крупные месторождения мусковита и флогопита, содержащие кристаллы больших размеров, немногочисленны. В нашей стране мусковит добывают в Карелии, Мурманской и Иркутской областях, флогопит — в Мурманской области и в Якутии. За рубежом такие месторождения находятся в Индии и на Мадагаскаре.

По химической природе слюда — это водные алюмосиликаты, приблизительный состав которых может быть выражен следующими формулами:

мусковит — $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$;

флогопит — $K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$.

В состав слюды могут входить соединения других химических элементов, таких как железо, кальций, натрий, марганец и др., которые изменяют цвет слюды и оказывают влияние на ее свойства. Мусковиты чаще всего бесцветны, но иногда имеют красноватый, зеленоватый или другие оттенки. Флогопиты окрашены в зеленоватые, коричневатые, бурые, редко в светлые тона. Химический состав слюд приведен в табл. 1.1.

Мусковит характеризуется лучшими электроизоляционными свойствами, обладает большей упругостью, гибкостью по сравнению с флогопитом, механически более прочен. Флогопит, в свою очередь, значительно более нагревостойкий, чем мусковит. Температура начала обезвоживания и резкого ухудшения свойств флогопита составляет 800—900 °С, мусковита — 500—600 °С.

Следует отметить, что вследствие анизотропности кристалла свойства слюды в направлении плоскости спайности и перпендикулярно ей сильно разнятся. В направлениях, параллельных плоскости спайности, упругость и меха-

Таблица 1.1

Химический состав мусковита и флогопита

Оксиды и элементы	Мусковит, % масс.		Флогопит, % масс.	
	по идеальной формуле	фактически	по идеальной формуле	фактически
Диоксид кремния	45,20	38,8—53,0	43,19	36,8—45,1
Диоксид титана	—	0—3,9	—	0,2—1,6
Оксид алюминия	38,5	19,8—46,2	12,22	10,8—17,7
Оксид хрома	—	0—3,9	—	—
Оксид железа	—	0—8,3	—	0,2—3,1
Закись железа	—	0—6,6	—	0,1—8,8
Закись марганца	—	0—2,5	—	0—0,2
Оксид магния	—	0—8,9	28,99	19,7—29,4
Оксид калия	11,80	2,3—13,9	11,29	7,0—10,3
Оксид натрия	—	0—5,2	—	0,1—2,2
Вода	4,50	2,0—7,0	4,31	0,4—5,4
Фтор	—	0—4,8	—	0—6,0
Хлор	—	—	—	0—0,2

Таблица 1.2

Диэлектрические свойства слюды

Вид слюды	Удельное сопротивление ρ , Ом · м	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta \cdot 10^{-4}$ при частоте		
			50 Гц	1 кГц	1 МГц
Мусковит	10^{12} — 10^{16}	6—8	150	25	3
Флогопит	10^{11} — 10^{12}	5—7	500	150	15

ническая прочность слюды максимальные. Также высока в этом направлении теплопроводность слюды, а электроизоляционные свойства несколько хуже. Вдоль плоскости спайности удельное сопротивление слюды составляет всего 10^6 — 10^8 Ом · м, диэлектрическая проницаемость мусковита изменяется от 11 до 16 и флогопита — от 23 до 46. Сравнительные диэлектрические свойства мусковита и флогопита (в направлении перпендикулярно плоскости спайности) приведены в табл. 1.2.

Электрическая прочность слюды перпендикулярно плоскости спайности велика, но сильно зависит от ряда факторов: однородности электрического поля, частоты тока, размеров электродов и др. При обычных испытаниях на воздухе с цилиндрическими электродами для образцов толщиной 0,025—0,05 мм и при частоте 50 Гц электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ мусковита составляет 100—250 МВ/м

(в отдельных случаях может достигать 400 МВ/м), а флогопита — 70—150 МВ/м. Электрическая прочность кристалла слюды в направлении вдоль плоскости спайности в несколько раз меньше.

В зависимости от технологической обработки слюды подразделяют на подборы, обрезные, щипаные, фасонные изделия, дробленые, молотые.

Подборы используются для изготовления деталей электронных приборов и в качестве исходного материала для производства слюдяной бумаги. Обрезная слюда применяется для изготовления конденсаторов и элементов телевизионной техники. Молотая слюда используется в качестве добавок в резиновой, химической, строительной промышленности.

Щипаная слюда используется для изготовления электроизоляционных материалов. Кристалл такой слюды представляет собой многослойный «пакет», в котором межпакетные связи непрочные. Это позволяет легко расщеплять слюду на отдельные пластинки, имеющие гладкую поверхность, высокую прочность, упругость и эластичность. Теоретически кристалл слюды может быть расщеплен на элементарные слои толщиной около 1 нм. На практике слюду расщепляют на пластинки толщиной в десятки микрон.

Качество щипаной слюды характеризуется, прежде всего, ее размером и толщиной. Размер щипаной слюды определяется площадью наибольшего прямоугольника, вписанного в контур пластинки слюды. Так, для слюды условным размером 40 площадь прямоугольника составляет 40—50 см². Выпускается щипаная слюда согласно ГОСТ 3028 следующих условных размеров: 50, 40, 30, 20, 15, 10, 6, 4, 4М, 0,5. Слюда размеров 4М и 0,5 получают механическим расщеплением, остальных размеров — ручным расщеплением.

Слюда делят на группы в зависимости от толщины, мкм:

I группа	10—20
II группа	20—30
III группа	5—35
IV группа	5—45

Качество слюды оценивается по количеству включений и загрязнений, степени гладкости поверхности, наличию дефектов.

Щипаная слюда используется при изготовлении миканитов и микалент, предназначенных для изоляции электрических машин. Изготавливают также конденсаторную слюду в виде штампованных прямоугольных пластинок разных размеров, используют в качестве основного диэлектрика и защитных электроизоляционных прокладок в радиопромышленности и электронике.

Кроме природной, в промышленности используют синтетическую слюду, которая образуется путем расплавления в высокотемпературной печи шихты специального состава с последующим охлаждением расплава. Синтетическая слюда, иначе называемая фторфлогопитом, обладает более высокой химической стойкостью, нагревостойкостью, радиационной стойкостью, чем природный флогопит. Это связано с тем, что во фторфлогопите отсутствует кристаллизационная вода, гидроксильные группы заменены на ионы фтора. Исходным матери-

алом для получения синтетической слюды служат MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , а также фториды калия, магния, алюминия. Синтетическая слюда значительно дороже, чем природная, и расщепляется труднее, поэтому не может заменить натуральную слюду, но представляет интерес из-за высоких диэлектрических свойств. Фторфлогопит используют в радиоэлектронике в качестве изоляционного материала в электронных лампах, в конденсаторах и других изделиях.

1.2. Слюдяная бумага

Использование натуральной слюды в производстве электроизоляционных материалов наряду с положительными имеет и отрицательные моменты. Низкая производительность, ручной труд, недостаточная технологичность при переработке, малые возможности расширения ассортимента требовали появления нового материала, который, сохраняя высокие диэлектрические свойства слюды, позволил бы разрешить эти и другие проблемы. Так появилась слюдяная бумага, которая со временем стала основным сырьем для производства слюдяных электроизоляционных материалов.

Использование слюдяной бумаги позволило:

- повысить производительность труда;
- механизировать процесс производства электроизоляционных материалов;
- получить материалы со стабильными характеристиками, в том числе диэлектрическими;
- развивать новые технологии;
- снизить себестоимость электроизоляционных материалов.

Появлению такого вида электроизоляционного материала, как слюдяная бумага, способствовали природные свойства слюды, в том числе возможность при нагревании разбухать за счет выделения кристаллогидратной воды, после чего легко поддаваться механическому и химическому измельчению.

Слюдяная бумага представляет собой неорганическую бумагу, которая, в отличие от целлюлозной, формируется не из волокон, а из мелких тонких частиц слюды, связанных между собой физической силой, частично сохранившейся от первоначальной кристаллической структуры слюды.

Процесс изготовления слюдяной бумаги состоит из двух стадий:

- измельчения слюды и получения суспензии слюды в воде (слюдяной пульпы);
- непосредственно изготовления бумаги на бумагоделательной машине.

Существуют различные способы получения слюдяной суспензии. Например, слюда после предварительной очистки и отмывки от загрязнений и различных примесей подвергается высокотемпературному отжигу при температуре 700—850 °С. Под действием высоких температур происходит разрыхление и расслоение кристаллов, разрушение межслоевых связей. При этом теряется от 30 до 50 % кристаллизационной воды. Отожженная слюда обрабатывается слабым раствором соляной кислоты, после чего она становится мягкой и легко подда-

ется расщеплению в водной среде в специальном гидрорасщепителе на тонкие мелкие частицы. Такой способ получения бумаги называется термохимическим.

Другим способом обработки отожженной слюды кислотой не производят. Слюда после отжига подают в воду, где подвергают механическому расщеплению в водной среде, при этом образуются частицы мелкого размера. Такой метод изготовления бумаги называют термомеханическим (термогидромеханическим).

Бумагу, изготовленную из отожженной слюды, называют слюдинитовой. Для ее изготовления используется слюда мусковит. Эта бумага имеет высокую плотность, мелкие размеры частиц, более длительное время пропитки, высокие механические свойства.

При гидромеханическом способе получения бумаги обработка слюды под действием высоких температур не производится. Очищенная слюда подается в специальную установку — дезинтегратор, где под направленным действием струи воды происходит интенсивное перемешивание и измельчение слюды. Фракции частиц, получаемых при гидромеханическом способе, имеют более крупные размеры. Такую бумагу называют слюдопластовой, при ее изготовлении используется как мусковит, так и флогопит.

Из подготовленной и промытой слюдяной суспензии на специальной бумагоделательной машине происходит отлив слюдяной бумаги. Слюдяная пульпа непрерывным потоком подается на сеточную часть машины, и в процессе движения происходит постепенный отжим воды из слюдяной массы. После удаления основного количества воды бумажное полотно поступает на сушильный барабан, на котором происходят окончательная сушка и формование бумаги. Готовую слюдяную бумагу сматывают в рулон.

На качество слюдяной бумаги влияют параметры воды, такие как жесткость, кислотность, наличие примесей. С увеличением жесткости воды существенно снижаются механические характеристики бумаги, повышается гигроскопичность, улучшается пропитываемость. При этом изменение свойств бумаги обусловлено не влагосодержанием бумаги, а изменением характера взаимодействия слюдяных частиц друг с другом. Регулируя параметры воды, можно получать бумагу с требуемыми свойствами. На практике предпочтительнее использовать мягкую деминерализованную воду.

Качество слюдяной бумаги, выпускаемой в России, нормируется требованиями ГОСТ 26858. Все слюдяные бумаги делят на четыре типа в зависимости от способа получения и используемого сырья:

- 1-й тип — слюдяная бумага на основе слюды мусковит, полученная термохимическим способом;
- 2-й тип — слюдяная бумага на основе слюды мусковит, полученная термомеханическим (термогидромеханическим) способом;
- 3-й тип — слюдяная бумага на основе слюды мусковит, полученная гидромеханическим способом;
- 4-й тип — слюдяная бумага на основе слюды флогопит, полученная гидромеханическим способом.

Основными техническими характеристиками, отражающими качество бумаги и предопределяющими область их дальнейшего использования, являются:

- масса 1 м^2 (поверхностная плотность);
- толщина;
- пропитываемость;
- воздухопроницаемость;
- механическая прочность.

Наиболее важной характеристикой бумаги с точки зрения дальнейшего использования является пропитываемость. Для определения пропитываемости используется пенетромтр, в качестве пропитывающей жидкости применяют 60 %-ный раствор рафинированного касторового масла в толуоле. В ванночку пенетромметра заливают пропитывающую жидкость. Образец бумаги укрепляют на фланце пенетромметра испытываемой стороной вниз, на расстоянии 8—10 мм от поверхности жидкости. Ванночку пенетромметра наклоняют для полного смачивания образца. Время пропитки определяют от момента соприкосновения образца с раствором до его полной пропитки. Момент полной пропитки определяют визуально по исчезновению блеска поверхности бумаги.

Для оценки качества и технологических свойств бумаги используют такой параметр, как пропитываемость для верхней стороны. Пропитываемость для сеточной стороны бумаги значительно ниже и составляет 0,3—0,9 измеренного значения пропитываемости для верхней стороны. Пропитываемость бумаги зависит от способа получения и поверхностной плотности бумаги. С повышением поверхностной плотности бумаги пропитываемость увеличивается. Данный фактор должен учитываться при разработке технологических режимов переработки бумаги различной плотности. В табл. 1.3 приведены сравнительные данные пропитываемости бумаги 2-го типа.

Другой не менее важной характеристикой бумаги является ее воздухопроницаемость. Она зависит от способа изготовления суспензии, размеров слюдяных частиц и плотности их укладки при формировании бумаги. Существует несколько

Таблица 1.3

Пропитываемость слюдяной бумаги

Параметр	2-й тип бумаги				
Поверхностная плотность, г/м^2	50	60	70	80	90
Пропитываемость для верхней стороны, с	7—20	10—30	15—40	20—50	25—65

Окончание табл. 1.3

Параметр	2-й тип бумаги				
Поверхностная плотность, г/м^2	100	120	150	180	200
Пропитываемость для верхней стороны, с	30—80	45—115	70—180	100—260	120—320

методов определения воздухопроницаемости. Наиболее распространенным является тест Герлея, описанный в стандарте ISO 5636-5. Воздухопроницаемость оценивается как время, необходимое для прохождения 100 мл воздуха при нормированном давлении через образец определенной площади.

Сравнительные характеристики слюдяной бумаги приведены в табл. 1.4.

Основными производителями слюдяной бумаги в России являются холдинговая компания (ХК) «Элинар», выпускающая все типы слюдяной бумаги марки Элмика, и фабрики в Санкт-Петербурге и Саратовской обл., специализирующиеся на изготовлении слюдопластовых бумаг, например марки ИФ-12.

За рубежом слюдяную бумагу выпускают в соответствии со стандартом IEC 60371-3-2, согласно которому бумаги делят на четыре класса и обозначают следующим образом:

МРМ — слюдяная бумага на основе слюды мусковит;

МРР — слюдяная бумага на основе слюды флогопит.

Технические характеристики слюдяной бумаги в соответствии со стандартом IEC 60371-3-2 приведены в табл. 1.5.

На рис. 1.1 и 1.2 представлены кривые, характеризующие диапазон пропитываемости и воздухопроницаемости слюдяной бумаги разных типов в зависимости от ее поверхностной плотности.

Слюда́ная бумага 1-го класса обладает достаточной механической прочностью, небольшой пористостью, как следствие, продолжительной пенетрацией. Бумага 1-го класса имеет массу от 50 до 150 г/м². Она используется для производства пропитанных лент (так называемая технология resin-rich), используемых в качестве витковой и корпусной изоляции электрических машин.

Слюда́ная бумага 2-го класса характеризуется большой пористостью и более низкой пропитываемостью. Такую бумагу выпускают массой одного квадратного метра до 250 г и используют для изготовления как пропитанных, так и непропитанных лент, предназначенных для переработки методом VPI, а также композиционных материалов, гибких слюдинитов.

Таблица 1.4

Технические характеристики слюдяной бумаги

Показатель	Класс бумаги			
	1-й	2-й	3-й	4-й
Поверхностная плотность, г/м ²	50—150	50—200	80—400	80—300
Потери массы при прокаливании, %, не более	0,5	0,5	0,4	0,4
Пробивное напряжение, кВ	0,6—1,5	0,6—1,2	0,7—1,0	—
Проводимость водной вытяжки, мкСм/м, не более	7000	5000	3000	3000
Разрывной индекс, Н · м/г	8—20	4—10	1—5	2—10

Таблица 1.5

Технические характеристики слоистой бумаги по ИЕС 60371-3-2

Класс	Диапазон массы на единицу площади, г/м ²	Предпочтительные типы	Масса на единицу площади				Толщина		Воздухопроницаемость, с/100 мл	Пропитываемость (несетчатая сторона), с	Максимальная проводимость водного экстракта, мкСм/см	Максимальная потеря массы, %
			номинальная, г/м ²	отклонение между средним и номинальным значениями, %	номинальная, мкм	максимальная разность между отдельными показаниями и средним от всех измеренных значений, %						
1-й	50—120	МРМ 1050	50	±4	45	±10	Рис. 1.2	Рис. 1.1	0,5			
		МРМ 1060	60		50							
		МРМ 1075	75		60							
2-й	120—300	МРМ 2120	120	±4	90	±14	Рис. 1.2	Рис. 1.1	0,5			
		МРМ 2150	150		110							
		МРМ 2180	180		130							
		МРМ 2250	250		180							
3-й	80—560	МРМ 3080	80	±5	55	±15	Рис. 1.2	Рис. 1.1	0,4			
		МРМ 3120	120		85							
		МРМ 3160	160		105							
		МРМ 3250	250		160							
		МРМ 3370	370		240							
4-й	60—250	МРР 4080	80	±5	60	±15	Рис. 1.2	Рис. 1.1	0,4			
		МРР 4120	120		75							
		МРР 4160	160		95							

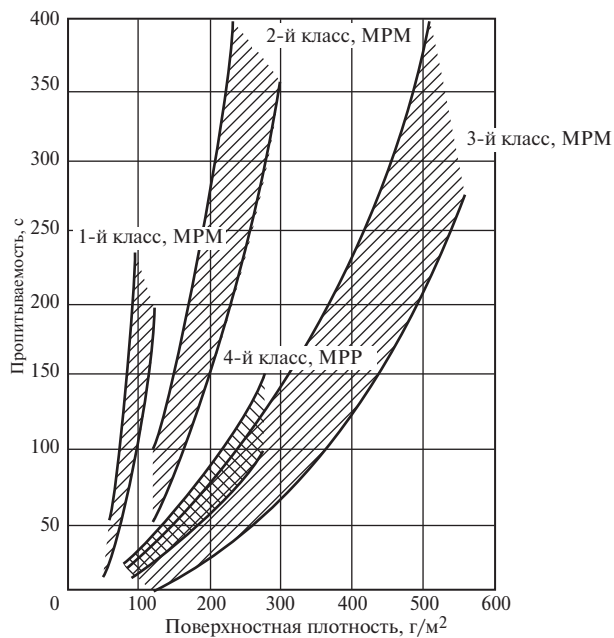


Рис. 1.1. Зависимость пропитываемости слюдяной бумаги от поверхностной плотности

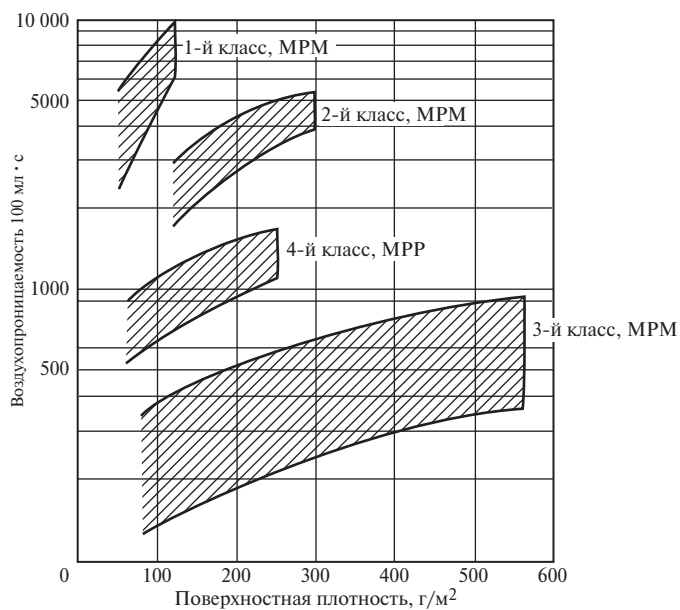


Рис. 1.2. Зависимость воздухопроницаемости от поверхностной плотности бумаги

Основными отличиями слюдяной бумаги 3-го класса являются высокая пористость и короткое время пенетрации. На ее основе изготавливают непропитанные ленты повышенной толщины, перерабатываемые по технологии VPI. Поверхностная плотность такой бумаги находится в пределах от 80 до 500 г/м².

Слюдяная бумага 4-го класса за счет повышенной термостойкости слюды флогопит используется при изготовлении таких материалов, как коллекторные слюдопласты, гибкие стеклослюдопласты, огнестойкие ленты. Диапазон поверхностной плотности такой бумаги составляет 80—450 г/м².

За рубежом выпускают слюдяную бумагу марок Samica (Швейцария), Remika (Чехия), Pamica (КНР). Сравнительные характеристики слюдяной бумаги разных производителей приведены в табл. 1.6 и 1.7.

Таблица 1.6

Характеристики слюдинитовой бумаги

Показатель	Марка бумаги				
	Samica	Remika		Pamica	Элмика
	11-60	60.000, тип 1055	60.001, тип 1070	501	2060
Толщина, мкм	50	45	50	55	—
Предельное отклонение, мкм (%)	±8 (—)	— (±10)	— (10)	— (—)	— (—)
Поверхностная плотность, г/м ²	60	55	70	82	60
Предельное отклонение, мкм (%)	±4 (—)	— (±7)	— (±7)	±3 (—)	— (±7)
Пропитываемость для верхней стороны, с	15—75	20—40	30—50	Не более 70	Не более 30
Потери массы, %, не более	—	0,5	0,5	0,5	0,5
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	—	15	15	24	—

Таблица 1.7

Характеристики слюдопластовой бумаги

Показатель	Марка				
	ИФ-12	Samica 32-120	Remika 60.003 тип 4120	Pamica P506	Элмика 4120
Толщина, мкм	70—100	93	60	55	—
Поверхностная плотность, г/м ²	—	120	120	90	120
Среднее отклонение, мкм (%)	—	±6 (—)	— (±5)	±3 (—)	— (±7)
Пропитываемость для верхней стороны, с	—	10—30	10—30	Не более 16	12—35
Потери массы, %, не более	—	—	—	0,4	0,4
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	12	—	—	10	—

На практике при изготовлении слюдинитовой бумаги производители могут использовать смесь слюдяных суспензий 1-го и 2-го классов для придания нужных свойств готовому материалу. Например, при изготовлении бумаги марки Samica 11/21-75 используется 90 % суспензии 2-го класса и 10 % 1-го класса, для марки Samica 11/21-90 — соответственно 40 % суспензии 2-го класса и 60 % 1-го класса.

1.3. Стеклоткань

Стеклоткани занимают особое место среди материалов, используемых для изготовления электрической изоляции. Обладая рядом ценных свойств: высокой прочностью в сочетании с высокой теплостойкостью, химической стойкостью по отношению к различным агрессивным средам, хорошими электро- и теплоизолирующими свойствами, совместимостью с различными полимерными композициями, — стеклоткань находит широкое применение в технике. Стеклоткани используются при изготовлении большой номенклатуры электроизоляционных материалов, таких, как стеклотекстолиты, слюдяные ленты, композиционные материалы, намотанные материалы, стеклолакоткани.

В качестве исходного сырья при изготовлении любых стеклотканей используют стекла различного состава. Различают несколько типов стекол:

- Е — алюмоборосиликатное бесщелочное;
- С — щелочно-кальцевосиликатное с добавлением диоксида циркония или триоксида бора;
- R — алюмосиликатное с добавлением оксидов кальция и магния;
- S — алюмосиликатное без добавления оксида кальция с повышенным содержанием оксида магния;
- ЕК — алюмокальцевосиликатное с массовой долей щелочи не более 1 % с добавлением оксида цинка, диоксида титана;
- другие типы стекол специального назначения.

Для изготовления электроизоляционных стеклотканей используется стекловолокно на основе алюмоборосиликатного бесщелочного стекла марки Е. Оно имеет следующий химический состав, % масс.:

SiO ₂	54 ± 0,5
Al ₂ O ₃	14,5 ± 0,5
B ₂ O ₃	10 ± 0,5
CaO	16,5 ± 0,4
MgO	4,0 ± 0,4
Fe ₂ O ₃	Не более 0,4
F	0,3 ± 0,5
Na ₂ O	Не более 0,5

Использование бесщелочного стекла позволяет изготавливать материалы с высокими диэлектрическими характеристиками и влагостойкостью. Присутствие щелочи отрицательно сказывается на надежности и долговечности элект-

роизоляционных материалов, поскольку в процессе эксплуатации изоляции влага, попадая внутрь материалов, приводит к омылению щелочей, распаду структуры стекла, разрушению электрической изоляции, снижению диэлектрических показателей.

Для конструкционных стеклотканей, используемых при изготовлении стеклопластиков с повышенным модулем упругости и высокой прочностью, могут быть использованы стекловолокна из стекол специальных составов, имеющих повышенные значения механических характеристик. Так, если алюмоборосиликатное стекло имеет модуль упругости 78 ГПа и прочность при разрыве 2800 МПа, то магнезиально-алюмосиликатное стекло — соответственно 96 ГПа и около 4000 МПа.

Процесс изготовления стеклотканей начинается с получения стекловолокна. Элементарные волокна получают путем вытягивания либо из расплава стеклянной массы (шихты), либо из стеклянных шариков.

Для облегчения дальнейших операций в целях защиты от механических повреждений во время текстильной переработки на волокно непосредственно в процессе вытяжки наносится текстильный замасливатель. В качестве текстильных замасливателей используются разнообразные смеси и эмульсии на основе парафина. Однако парафиновая эмульсия снижает смачиваемость стекловолокна и адгезию к нему связующего. Многочисленными исследованиями установлено, что конечные свойства материалов на основе стеклотканей, особенно таких, как стеклопластики, зависят от свойств стекловолокнистых наполнителей, связующих и их взаимодействия на границе раздела фаз. Поэтому на поверхности стекловолокон целесообразно иметь гидрофобно-адгезионные вещества (аппреты), которые своими функциональными группами могут взаимодействовать как со связующим, так и со стекловолокном. Гидрофобно-адгезионная обработка позволяет улучшить смачивание стекловолокон связующим, гидрофобизировать стекловолокно, повысить адгезию к нему связующего и гидролитическую устойчивость адгезионной связи. Существенного улучшения свойств стеклопластиков можно добиться удалением технологического замасливателя (обычно тепловой обработкой) и химической обработкой стекловолокнистого наполнителя низкоконтрированными водными растворами аппретов. Такая обработка позволяет получить стеклопластики с высокими диэлектрическими свойствами, в частности, при воздействии влаги. В качестве аппретов используются различные смеси на основе аминсиланов. Российские заводы производят стеклоткани, обработанные аппретами марок 18, 19, 20, 21. Зарубежными производителями используются марки аппретов Z 6040, Z 6224, 731 и др.

Следует отметить, что термическая обработка стекловолокнистого наполнителя для удаления замасливателя приводит к потере его механической прочности примерно на 30—50 %. Еще одним способом гидрофобно-адгезионной обработки стекловолокна является введение аппретирующих веществ в состав замасливателя, что позволяет избавиться от очистки стекловолокон от технологического замасливателя, предотвратить снижение их прочности и создать в дальнейшем более прочное сцепление волокон и связующего. Такие замаслива-

тели называют прямыми. В производстве стекловолокна используют марки прямых замасливателей 39, 76, 80, ПТ, 4П, 4С и др.

Из элементарных стеклянных волокон путем размотки, трощения, скрутки получают готовые нити различной структуры и линейной плотности, которые в дальнейшем используют для выработки стеклотканей.

В производстве электроизоляционных материалов применяются, как правило, стеклоткани, выработанные полотняным переплетением. В тканях полотняного переплетения основные и уточные нити перекрывают одна другую поочередно. Однако в отдельных случаях находят применение ткани с другим переплетением нитей — саржевым, сатиновым. В тканях саржевого переплетения нити переплетаются через две или поочередно через одну или две. В тканях сатинового переплетения нить основы или утка проходит под несколькими нитями утка или основы (пяти- или восьмимремизные ткани).

Электроизоляционные стеклоткани по своему назначению делятся на четыре класса. Ткани 1-го класса используют для изготовления фольгированных стеклотекстолитов. Они должны быть термохимически обработаны и содержать аппрет в количестве 0,1—0,5 %. Ткани 2-го класса используют при изготовлении стеклолакотканей, поэтому в них не допускается наличие ворса. Эти ткани выпускают на замасливателе «парафиновая эмульсия» с содержанием последнего 1,0—1,5 %. Стеклоткани 3-го класса применяют для получения стеклотекстолитов. Ткани вырабатывают на парафиновом замасливателе, однако для получения более стабильных свойств и высокого качества стеклотекстолитов предпочтительнее использовать аппретированные ткани или ткани на прямых замасливателях. Стеклоткани 4-го класса используют для производства слюдяных лент, слюдопластов, композиционных материалов. В этих случаях предпочтение отдается стеклотканям с парафиновой эмульсией.

Стеклоткани различают по массе, толщине, типу и номеру нити, плотности нитей по основе и утку, типу переплетения. Сравнительные технические характеристики основных марок электроизоляционных стеклотканей, выпускаемых согласно ГОСТ 19907, приведены в табл. 1.8.

Тонкие стеклоткани (толщиной 25—50 мкм) используются, в основном, при изготовлении слюдяных лент. Стеклоткани толщиной 60—100 мкм служат основой для изготовления стеклолакотканей различных марок. Стеклоткани толщиной 100 мкм и выше применяются для изготовления препрегов, листовых слоистых пластиков, намотанных изделий.

Ткани полотняного переплетения, у которых прочность и количество нитей в направлении основы и утка примерно одинаковы, называют равнопрочными. Такие ткани используются для изготовления материалов, обладающих изотропными свойствами. В то же время ряд электроизоляционных материалов, в частности, таких, как стеклослюдинитовые ленты, обладают анизотропией свойств. Механические характеристики этих лент в направлении основы значительно выше. Для таких материалов используются стеклоткани с повышенной разрывной нагрузкой вдоль основы, так называемые неравнопрочные стеклоткани.

Таблица 1.8

Физико-механические характеристики стеклотканей

Марка	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Число нитей на 1 см		Разрывная нагрузка, Н, не менее	
			по основе	по утку	по основе	по утку
Э1-25	24±2	25±2	30 ⁺¹	30±1	147	117
Э4-30	27±3	30±3	24 ⁺¹	21±1	147	117
Эс4-40	38±4	40 ⁺⁶ ₋₂	20 ⁺¹	11±1	294	98
Э4-46	48±5	46±5	24 ⁺¹	22±1	294	216
Э2-62	67±5	62±5	20 ⁺¹	20±1	392	294
Э4-62	67±7	62±6	20 ⁺¹	20±1	392	294
Э2-80	95±10	80±6	20 ⁺¹	20±1	588	490
Э2/1-80	80±8	75±6	20 ⁺¹	16±1	588	490
Э3-100	108±10	100±10	20 ⁺¹	20±1	588	588
Э1/1-100-18	110±6	100±10	16 ⁺¹	16±1	294	294
Э3-125	145±12	125±13	16 ⁺¹	16±1	784	784
Э3-200	200 ⁺¹⁶ ₋₁₀	190 ⁺¹⁰ ₋₂₀	10 ⁺¹	9±1	1127	1078

Таблица 1.9

Характеристики конструкционных стеклотканей

Марка	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мм	Разрывная нагрузка, Н, не менее		Вид переплетения	Замасливатель или аппрет
			по основе	по утку		
T-10	290	0,23	2450	1323	Сатиновое 8/3	№ 14, парафиновая эмульсия
T-11	385	0,30	2744	1568	Сатиновое 8/3 или 5/3	№ 752, парафиновая эмульсия, аппретирующее вещество ГВС-9
T-13	285	0,27	1764	1176	Полотняное	№ 76, № 78, № 270, парафиновая эмульсия, ПТ

Кроме электроизоляционных стеклотканей в производстве отдельных марок стеклотекстолитов используют также конструкционные ткани марки Т, выпускаемые по ГОСТ 19170. Чаще всего применяют стеклоткани марок Т-11, Т-13, Т-23. Эти ткани вырабатываются как полотняным, так и сатиновым переплетением, имеют поверхностную плотность 250—350 г/м², высокую разрывную нагрузку, в 2—3 раза превышающую прочность электроизоляционных аппрети-

Таблица 1.10

Характеристики стеклотканей Porsher Industries

Марка	Поверхностная плотность, г/м ²	Число нитей на 1 см, основа×уток	Номенклатура нити		Весовое соотношение, основа/уток	Переплетение
			основа	уток		
2116	105	23,6×22,9	EC7 22	EC7 22	51/49	Полотняное
7628	202	17,4×12,8	EC9 68	EC9 68	60/40	
7637	231	17,4×8,1	EC9 68	EC9 136	52/48	
106	25	22,2×22,2	EC5 11	EC5 11	50/50	
792	23	25,4×15,8	EC5 5,5	EC5 5,5	64/36	
771	32	23,6×10,3	EC5 11	EC5 5,5	82/18	
1080	48	23,6×18,6	EC5 11	EC5 11	54/44	

рованных стеклотканей. Как правило, эти стеклоткани используются при изготовлении конструкционных стеклотекстолитов (табл. 1.9).

При изготовлении конструкционных стеклотекстолитов и стеклопластиков специального назначения используют ровинговые стеклоткани и различные нетканые материалы.

Зарубежные фирмы изготавливают электроизоляционные стеклоткани в соответствии с международными стандартами, в частности со спецификацией ANSI/IPC-EG-140. Стеклоткани марок 2116, 2165, 7628, 7637, 7642 используются в производстве стеклотекстолитов, стеклоткани марок 771, 1080, 792, 304 — в производстве слюдяных лент (табл. 1.10). Основными зарубежными изготовителями стеклотканей являются «Полоцк-Стекловолокно» (Беларусь) и Porsher Industries (Франция).

1.4. Бумага

Бумага представляет собой нетканый волокнистый материал со сложно перепутанной системой волокон, имеющих некоторую ориентацию. Волокнистые материалы характеризуются большой площадью поверхности при относительно малой толщине, а также неоднородностью, повышенной пористостью и гигроскопичностью. Гигроскопичность приводит к повышенной абсорбции влаги из воздуха, а пористость проявляется в низкой электрической прочности материалов. Частично эти недостатки бумаги могут быть устранены за счет пропитки. В связи с этим волокнистые материалы применяются, как правило, в пропитанном виде.

Целлюлозная бумага и картон относятся к электроизоляционным материалам, которые применяют в настоящее время, несмотря на появление новых синтетических продуктов. Картон и целлюлозная бумага имеют невысокую стоимость, достаточную механическую прочность, гибкость, технологичность при переработке.

Для изготовления бумаги и картона применяется древесная целлюлоза, получаемая путем варки измельченной древесины. Основными способами обработки древесины служат кислотный (или сульфитный) и щелочной (сульфатный). Электроизоляционную бумагу получают, как правило, из сульфатной целлюлозы, поскольку она обладает более высокой механической и термической стойкостью. Для переработки используется древесина сосны, ели, пихты. В процессе термохимического воздействия побочные органические вещества, находящиеся в древесине, разрушаются и удаляются. В зависимости от условий переработки древесины и интенсивности очистки можно получать целлюлозу определенного качества, предназначенную для изготовления бумаги и картона различного назначения.

Для изготовления бумаги древесную целлюлозу подвергают механической обработке — размолу. Размол волокон в водной среде считается наиболее важным процессом, поскольку именно на этой стадии волокнам придается способность в дальнейшем связываться между собой, образовывать полотно бумаги с определенными свойствами. Например, сопротивление разрыву повышается с увеличением степени размола, а впитывающая способность и пористость бумаги, наоборот, уменьшаются.

Из водной суспензии размолотой целлюлозы (пульпы) на специальных бумагоделательных машинах отливают бумагу в виде непрерывного полотна, наматываемого в рулоны. Основными операциями являются отлив листа на движущейся сетке и постепенное его обезвоживание, отжатие воды и уплотнение на специальных валах, окончательное высушивание на горячих цилиндрах. В процессе изготовления происходит определенная ориентация волокон бумажной массы в машинном направлении. С этим связаны различия в механических и электрических свойствах бумаги в разных направлениях: продольном и поперечном. Предел прочности бумаги при растяжении в продольном направлении выше, а удлинение при разрыве — меньше, чем в поперечном направлении.

Бумага, изготовленная на бумагоделательной машине, обладает невысокой плотностью. Для увеличения плотности бумаги и придания ей дополнительной гладкости поверхности и уплотнения ее пропускают через систему каландров.

Технология изготовления целлюлозной бумаги не требует использования каких-либо склеивающих веществ. Сцепление целлюлозных волокон обеспечивается за счет межмолекулярных водородных связей.

В производстве электроизоляционных материалов используют пропиточную, намоточную, кабельную, конденсаторную, крепированную целлюлозную бумагу. Характеристики целлюлозной бумаги даны в табл. 1.11.

Пропиточная бумага предназначена для изготовления электротехнических гетинаксов различных марок. Для бумаги этого типа наиболее важной характеристикой является впитываемость. Капиллярную впитываемость по методу Клемма определяют следующим образом. Закрепленную в вертикальном положении полоску бумаги опускают в емкость с водой. В процессе испытания фиксируется высота подъема жидкости по полоске бумаги за определенное время.

Таблица 1.11

Характеристики целлюлозной бумаги

Параметр	Норма для бумаги марок			
	пропиточной		намоточной ЭН-70	кабельной К-120
	ЭИП-66А	ЭИП-66Б		
Масса бумаги, г/м ²	66 ± 2,5	66 ± 2,5	—	—
Толщина, мкм	—	—	70 ± 6	120 ± 7
Плотность, г/см ³	—	—	Не менее 0,77	0,78 ± 0,5
Разрушающее усилие, Н, не менее:				
в машинном направлении	59	59	76	128
в поперечном направлении	39	34	32	59
Впитываемость по Клемму, мм	31 ± 4	40 ± 4	3—9	—
рН водной вытяжки	6,5—8,5	6,5—8,5	7,0—9,0	7,0—9,0
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	6,5	6,5	9,0	—
Массовая доля золы, %, не более	0,8	0,8	0,6	1,0
Влажность, %, не более	4,5—7,0	4,5—7,0	7,0	8,0

Чем выше впитываемость, тем быстрее и глубже происходит пропитка бумаги связующими, тем более монолитным получится слоистый пластик. Однако увеличение впитываемости бумаги приводит к снижению ее механических характеристик, в том числе прочности на разрыв, которая играет существенную роль при дальнейшей переработке бумаги. Механическая прочность бумаги должна обеспечить, с одной стороны, возможность ее пропитки на существующем оборудовании, а с другой — гарантированные механические характеристики слоистого пластика.

Намоточная бумага предназначена для изготовления намотанных изделий: цилиндров и трубок, остовов высоковольтных вводов, а также может использоваться в качестве самостоятельной изоляции в бумажно-масляных трансформаторах. Намоточная бумага обладает малой впитываемостью, в процессе переработки она пропитывается связующим лишь частично, на небольшую глубину. В то же время бумага характеризуется достаточно высокой механической прочностью, особенно в машинном направлении. Существенной характеристикой намоточной бумаги является ее равномерность по толщине как вдоль полотна, так и по всей его ширине. Согласно ГОСТ 1931 допуск по толщине намоточной бумаги ЭН-70 составляет ±6 мкм. Достигается этот показатель в определенной степени за счет каландрирования бумаги.

Кабельная бумага используется в трансформаторостроении, для изоляции силовых кабелей высокого и низкого напряжения, а также для вспомогательных целей в электротехнической промышленности. Кабельную бумагу изготавливают

как двухслойной (марки К и КВ), так и многослойной, состоящей из трех-четырех слоев (марки КМ и КВМ). Многослойная бумага характеризуется повышенной механической прочностью и большей эластичностью.

Конденсаторная бумага в пропитанном виде используется в качестве диэлектрика в конденсаторах.

Крепированную бумагу изготавливают на основе сульфатной небеленой целлюлозы. Линии крепа наносятся перпендикулярно направлению выработки бумаги с помощью специального крепящего цилиндра. Одной из характеристик бумаги является степень крепирования, которая выражается в процентах и определяется как отношение величины удлинения до разрыва образца крепированной бумаги к его первоначальной длине. Бумага выпускается с различной степенью крепирования и используется для изготовления высоковольтных вводов по технологии RIP, а также для трансформаторов.

Картон отличается от бумаги большей толщиной и поверхностной плотностью. Электроизоляционный картон по своим свойствам разделяют на две группы: к первой относят масляный картон, предназначенный для применения в масляных трансформаторах и аппаратах с масляным заполнением; ко второй — воздушный картон, используемый для изоляции, работающей в воздушной среде. Картон толщиной 1 мм и выше изготавливают в виде листов, толщиной до 0,8 мм — в рулонах. При производстве масляного картона применяют мягкую сульфатную целлюлозу и не используют никаких проклеивающих веществ, чтобы избежать вредного влияния на трансформаторное масло. Особенности конструкции трансформаторов, механические и электрические воздействия, имеющие место при их работе, приводят к необходимости использования картона с различными свойствами. Для цилиндров главной изоляции трансформаторов и изоляционных перегородок нужен мягкий картон, с повышенной впитываемостью, эластичностью, высокой механической прочностью и минимальной усадкой по длине. Для элементов продольной изоляции: дистанционных прокладок, ярмовой и уравнильной изоляции — необходим твердый картон, хорошо работающий на сжатие, имеющий минимальную усадку по толщине, легко поддающийся механической обработке.

Электроизоляционный картон для оборудования с масляным заполнением выпускается по ГОСТ 4194 различных марок и толщин. Картон марки А обладает высокой стойкостью к действию поверхностных разрядов в масле, эластичностью, гибкостью. Он предназначен для изготовления деталей главной изоляции масляных трансформаторов с напряжением до 1200 кВ включительно. Картон марки Б характеризуется средней плотностью, повышенными электрическими свойствами и применяется для изготовления деталей главной изоляции масляных трансформаторов напряжением до 220 кВ включительно. Картон марки В — твердый, с малой сжимаемостью под давлением, высокой электрической прочностью перпендикулярно поверхности — используется для изготовления деталей продольной изоляции трансформаторов. Картон марки Г характеризуется средней плотностью, повышенным сопротивлением расслаиванию и

применяется как основа для получения склеенного картона и изготовления изоляционных деталей масляных трансформаторов.

Картон, предназначенный для работы в воздушной среде, изготавливают как из одной целлюлозы, так и с добавлением хлопчатобумажной полумассы, а иногда с дополнительной проклейкой специальными составами в зависимости от области его использования. Картон производят на специальных машинах отливкой в несколько слоев, что существенно повышает его механические и электрические свойства. Технические характеристики картона марок ЭВ и ЭВПМ, предназначенного для работы на воздухе, приведены в табл. 1.12.

Целлюлозный картон для работы на воздухе применяется в машинах и аппаратах низкого напряжения в качестве прокладок и пазовой изоляции, а также для изготовления пленкоэлектрокартона.

Наряду с целлюлозной в электротехнике используется бумага на основе синтетических волокон. Синтетические волокна превосходят натуральные по нагревостойкости, влагостойкости, электрическим характеристикам, стойкости к воздействию агрессивных сред, механической прочности. Однако, в отличие от целлюлозной бумаги, получение бумаги из синтетического волокна возможно лишь с использованием связующих веществ, которые обеспечивают достаточно прочное сцепление синтетических волокон. В качестве связующих

Таблица 1.12

Технические характеристики электроизоляционного картона

Показатель	Норма для картона марки	
	ЭВ	ЭВПМ
Толщина, мм	0,1; 0,2	0,1; 0,2
Плотность, г/см ³ :		
для толщины 0,1 мм	Не менее 1,15	1,20—1,35
для толщины 0,2 мм	Не менее 1,15	1,15—1,30
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее в исходном состоянии:		
в машинном направлении	85	100
в поперечном направлении	30	35
после перегиба:		
в машинном направлении	75	80
в поперечном направлении	25	25
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее:		
в плоском состоянии	11	12
по линиям перегиба, в среднем по двум направлениям	8	9
Массовая доля золы, %, не более	1	1,2
Влажность, %	8 ± 2	8 ± 2

веществ могут использоваться синтетические волокна, имеющие пониженную температуру размягчения и плавления по сравнению с основными.

Из синтетической бумаги разных типов интерес для электрической изоляции представляет полиэфирная (лавсановая) бумага. Она изготавливается на основе полиэфирного волокна с добавками волокнистого связующего. В процессе изготовления этой бумаги отформованное на бумагоделательной машине полотно проходит через систему горячих каландров. В процессе каландрирования связующие волокна подплавляются и тем самым обеспечивают сцепление полиэфирных волокон. Степень каландрирования существенно влияет на свойства конечного продукта. Чем она больше, тем выше механические свойства бумаги, в частности прочность на разрыв. Однако при этом снижается впитывающая способность бумаги, что усложняет ее дальнейшую пропитку.

Полиэфирная бумага используется при изготовлении материалов для пазовой изоляции электрических машин низкого напряжения, а также при производстве гетинакса. В Украине полиэфирная бумага выпускается под маркой «Материал нетканый Синтекс». Технические характеристики нетканого материала в соответствии с ГОСТ 6433.1 приведены в табл. 1.13 и 1.14.

Для изготовления пазовой изоляции используется бумага Синтекс 17 и Синтекс 18 толщиной 50—60 мкм плотностью 0,6 г/м³. Для изготовления лавсанового гетинакса используют бумагу Синтекс 18С плотностью 0,5—0,6 г/м³ и толщиной 120—180 мкм. Бумагу предварительно пропитывают эпоксиднофенолформальдегидным связующим, подсушивают в шахте пропиточной машины, затем режут на листы и прессуют при повышенных температуре и давлении.

Таблица 1.13

Характеристики нетканого материала Синтекс 17, Синтекс 18

Показатель	Синтекс 17	Синтекс 18	
Толщина, мкм	60 ± 5	55 ± 5	100 ± 6
Плотность, г/см ³ , не менее	0,60	0,55	0,65
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее:			
в машинном направлении	13,7	10,8	12,0
в поперечном направлении	6,9	6,9	8,8
Относительное удлинение, %, не менее:			
в машинном направлении	1,5	—	3,0
в поперечном направлении	1,5	—	2,5
Стойкость к надрыву, Н, не менее:			
в машинном направлении	15	15	—
в поперечном направлении	13	13	—
Влажность, %, не более	4	4	4

1.4. Бумага

Таблица 1.14

Характеристики нетканого материала Синтекс 18С

Показатель	Синтекс 18С		
Толщина, мкм	125	180	210
Плотность, г/см ³	0,55 ± 0,05	0,63 ± 0,05	0,63 ± 0,05
Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н, не менее:			
в машинном направлении	3,9	4,9	4,9
в поперечном направлении	1,0	1,0	1,0
Впитываемость по Клемму, мм, не менее:			
в машинном направлении	90	90	90
в поперечном направлении	45	50	50
Влажность, %, не более	4	4	4

Таблица 1.15

Свойства лавсанового гетинакса

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1250—1350
Разрушающее напряжение при статическом изгибе в продольном направлении, МПа, не менее	80
Разрушающее напряжение при растяжении в продольном направлении, МПа, не менее	60
Водопоглощение, мг, не более, для листов толщиной:	
0,5—3,0 мм	25
3,5—20,0 мм	50
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц после кондиционирования в течении 96 ч при температуре 105 °С и влажности < 20 %, не более	0,04
Пробивное напряжение параллельно слоям (1-минутное проверочное испытание, М/90 °С/трансформаторное масло), кВ _{эфф} , не менее	30
Электрическая прочность перпендикулярно слоям (1-минутное проверочное испытание, М/90 °С/трансформаторное масло), кВ/мм, не менее:	
для толщины 1 мм	14,2
для толщины 3 мм	11,5

Лавсановый гетинакс, изготовленный на основе такой бумаги, имеет высокую электрическую прочность, влагостойкость, хорошо поддается механической обработке (табл. 1.15).

За рубежом синтетическая бумага широко используется в электротехнической промышленности в качестве основной и вспомогательной изоляции электрических машин. В табл. 1.16 приведен обзор основных технических данных синтетической бумаги торговой марки Viledon, выпускаемых одной из ведущих европейских фирм — Freudenberg (ФРГ).

Области применения бумаг марки Viledon для различных видов изоляции показаны в табл. 1.17.

Еще один тип синтетических бумаг — это разработанная фирмой Du Pont, США, бумага на основе ароматических амидов, которая получила название *арамидная*. Выпускается бумага под торговой маркой Nomex. Под этой же маркой выпускаются электроизоляционные картоны, нетканые материалы.

Бумагу и картон Nomex изготавливают из синтетического ароматического полиамида, представленного в двух формах:

- флок — короткие волокна, обеспечивающие механическую прочность,
- фибриды — микроскопические пленкообразные частицы, выступающие в роли связующего и придающие электрическую прочность.

Оба компонента (флок и фибриды) смешиваются в водяную пульпу, из которой производится непрерывный отлив материала. В ходе этого процесса фибриды соединяются, образуя пленку между волокнами. Последующее уплотнение и упрочнение внутренних связей осуществляется с помощью высокотемпературного каландрирования. В результате получается бумага с высокой механической и электрической прочностью, гибкостью, термической устойчивостью. В процессе отлива волокна выстраиваются в направлении бумаги, выходящей из машины. Это приводит к различиям механических свойств бумаги в продольном и поперечном направлениях.

Бумага Nomex 411 — это некаландрированная бумага, выпускаемая в диапазоне толщин от 0,13 до 0,58 мм плотностью 0,3 г/см³. Бумага этого типа характеризуется низкими электрическими и механическими свойствами и применяется для изоляции фаз электродвигателей и обмоток трансформаторов. Бумага Nomex 411 обладает хорошей пропитываемостью по сравнению с типом 410, благодаря чему может применяться для витковой и межслойной изоляции.

Бумагу Nomex 410 получают путем каландрирования бумаги типа 411. Бумага Nomex 410 отличается высокой электрической и механической прочностью, гибкостью и эластичностью. Бумага этого типа выпускается в диапазоне толщин от 0,05 до 0,76 мм, имеет плотность в пределах 0,7—1,1 г/см³ и широко применяется для изоляции электрических машин.

Бумага Nomex обладает достаточно высокой стабильностью электрических и механических свойств в широком диапазоне температур (рис. 1.3 и 1.4).

Проведенные испытания термостойкости арамидной бумаги, определяемой по изменению механических и электрических характеристик в процессе теплового старения, показали, что данный материал может длительно использоваться при рабочей температуре 220 °С (рис. 1.5).

Таблица 1.16

Технические характеристики бумаги Viledon

Артикул	Состав материала	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мм	Максимальная прочность на разрыв, Н/5 см		Удлинение при разрыве, %	
				в продольном направлении	в поперечном направлении	в продольном направлении	в поперечном направлении
N 1004	Полиэфир, термически скрепленный	30	0,24	35	15	15	20
N 1010		100	0,19	140	290	10	30
N 1015		150	0,27	200	380	10	30
N 1030		300	0,53	400	700	15	25
N 1062	Полиэфир, иглопробивной	300	2,8	650	600	60	90
N 1113	Арамидное волокно/PET, термически скрепленное	96	0,13	220	240	25	40
N 1162	Арамидное волокно, иглопробивное	195	2,7	360	500	70	80
N 1603	Полиэфир, термически скрепленный и усиленный	30	0,07	160	30	15	10
N 1607		70	0,14	340	125	15	15
N 3002	Полиэфир, термически скрепленный	24	0,044	65	10	15	5
N 3004		43	0,06	130	20	30	4
N 3006		60	0,085	220	40	22	5
N 3215		15	0,028	25	5	20	9
N 3220	Полиэфир, термически скрепленный	20	0,034	50	10	23	5
N 3230		30	0,045	80	25	20	7
N 3235		35	0,051	100	25	24	5
N 3240		40	0,05	110	20	25	5
N 3260		60	0,07	230	55	25	15
N 6110		40	0,3	115	9	22	65
N 6120		280	4,6	315	319	40	110

Таблица 1.17

Область применения бумаги Viledon

Артикул	Липкие ленты В/(F)*	Пазовая изоляция В/(F)*	Пазовая изоляция Н*	Гибкие изолированные материалы В/(F)*	Слюдяные ленты	Препреги В/(F)*	Проводящие ленты
Н 1004				+			
Н 1010		+				+	
Н 1015		+					
Н 1030		+					
Н 1062		+					
Н 1113		+					
Н 1162		+	+				
Н 1603		+			+	+	
Н 1607		+				+	
Н 3002	+			+	+		
Н 3004	+					+	+
Н 3006						+	+
Н 3215				+			
Н 3220				+	+		
Н 3230				+			
Н 3235				+			
Н 3240				+			
Н 3260				+	+		+
Н 6110							+
Н 6120						+	

* Класс нагревостойкости в зависимости от пропитывающего состава.
Примечание. + — область применения.

1.4. Бумага

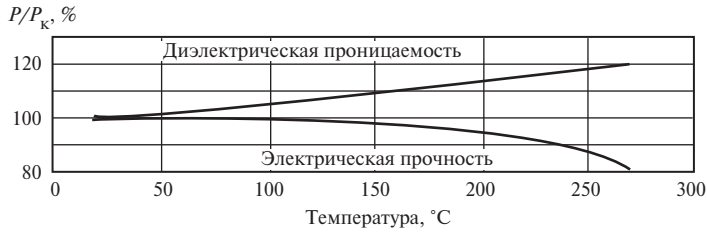


Рис. 1.3. Влияние температуры на электрические свойства бумаги Nomex 410 толщиной 0,25 мм:

P — значение параметра при повышенной температуре; P_k — то же при комнатной температуре

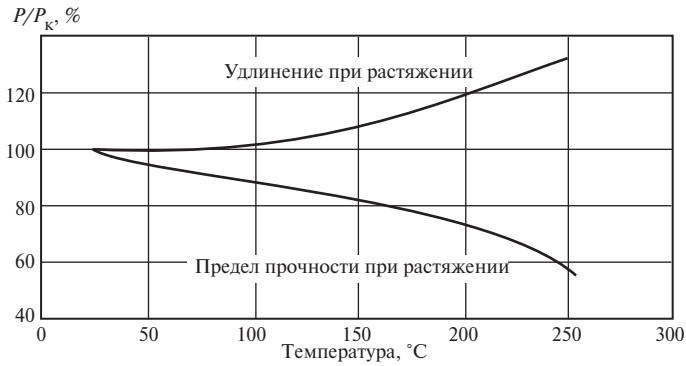


Рис. 1.4. Влияние температуры на механические свойства бумаги Nomex 410 толщиной 0,25 мм в продольном направлении:

P — значение параметра при повышенной температуре; P_k — то же при комнатной температуре

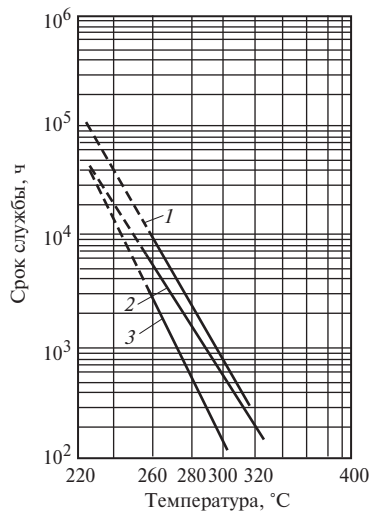


Рис. 1.5. Зависимость срока службы бумаги Nomex 410 толщиной 0,25 мм от температуры:

1 — по снижению электрической прочности до 12 кВ/мм; 2 — по снижению предела прочности при растяжении в продольном направлении до 50 % начального значения; 3 — по уменьшению относительного удлинения в продольном направлении до 50 % начального значения

Бумага Nomex 419 и 418 представляет собой смесь арамида и слюды и имеет высокую электрическую прочность, короностойкость, стабильность размеров. Бумага типа 419 — некаландрированная, выпускается толщиной 0,13 и 0,33 мм. Бумагу Nomex 418 получают методом каландрирования бумаги типа 419. Она имеет плотность $1,13 \text{ г/см}^3$ и пять значений толщины в диапазоне от 0,08 до 0,36 мм.

Бумага Nomex 414 по свойствам близка к бумаге Nomex 410, но из-за определенных условий каландрирования обладает повышенным сопротивлением раздиранию и изгибу, а также формуемостью. Бумага этого типа была специально разработана для использования в качестве пазовой изоляции без пленки в двигателях со вспойной обмоткой. Сравнительные технические характеристики арамидных бумаг различных типов приведены в табл. 1.18.

Для изоляции электрических машин в основном применяют бумагу Nomex типа 410. Незначительная усадка и сохранение при этом свойств и размеров обеспечивают сопротивляемость механическим воздействиям, возникающим в ходе эксплуатации электрических машин. Влагопоглощение не оказывает значительного влияния на электрические характеристики бумаги Nomex 410 (табл. 1.19).

Бумага Nomex обладает высокой химической стойкостью, длительно выдерживает действие фреонов с незначительным (до 20 % за 150 сут) снижением предела прочности при растяжении, а также кислот и щелочей при комнатной температуре.

Из бумаги Nomex в холодном и горячем состоянии могут быть отформованы детали различной конфигурации. С использованием бумаги Nomex изготавливают слоистые пластики и композиционные материалы.

В России ХК «Элинар» производит негорючий арамидный гетинакс марки ГН. Материал выпускают в диапазоне толщин от 0,5 до 30 мм. По свойствам гетинакс ГН сравним с лавсановым гетинаксом, однако превосходит его по теплостойкости и может быть использован в системах изоляции класса нагревостойкости Н.

Материалы Nomex применяют для изготовления пазовой, витковой, межвитковой изоляции электрических машин, для изоляции трансформаторов, другого электрооборудования классов нагревостойкости F, H, C. Номенклатура изделий на основе Nomex, выпускаемых российскими и европейскими фирмами, включает ленточные материалы, формованные и штампованные детали, слоистые пластики, трубки, материалы с адгезивным слоем, пропитанную бумагу, изолированные провода, композиционные материалы со слюдой, слюдяной бумагой, пленками, металлической фольгой и др.

В СССР велись работы по созданию электроизоляционной бумаги из ароматического амида. Такая бумага получила название фенилоновой. Были изготовлены опытно-промышленные партии бумаги, однако ее механические и электрические характеристики существенно уступали Nomex.

1.4. Бумага

Таблица 1.18

Типичные свойства арамидной бумаги

Показатель	Тип бумаги				
	410	411	414	418	419
Толщина, мм	0,25	0,25	0,25	0,25	0,33
Плотность, г/см ³	0,96	0,31	0,95	1,12	0,44
Предел прочности при растяжении, Н/см:					
в продольном направлении	285	35	229	111	30
в поперечном направлении	152	20	119	78	20
Относительное удлинение, %:					
в продольном направлении	19	3,4	13	3,8	1,99
в поперечном направлении	15	5,4	16	3,8	2,4
Прочность на раздир по Эльмендорфу, Н:					
в продольном направлении	6	1,9	—	4,9	1,4
в поперечном направлении	10,8	2,5	—	6,3	1,8
Усадка, %, при температуре:					
300 °С — в продольном направлении	0,4		—	0,1	—
в поперечном направлении	0,1		—	0	—
240 °С — в продольном направлении	—	0,6	—	—	0,1
в поперечном направлении	—	0,9	—	—	0
Стойкость к сгибам в продольном направлении, циклы	—	—	7700	—	—
Электрическая прочность, кВ/мм	32	9	29	38	14,6
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	2,7	1,2	2,7	2,5	1,5
Тангенс угла диэлектрических потерь, 10 ⁻³ , при 60 Гц	6	3	8	6	14

Таблица 1.19

Влияние влаги на электрические свойства бумаги Nomex типа 410 толщиной 0,25 мм

Показатель	Относительная влажность, %		
	После сушки	50	96
Электрическая прочность, кВ/мм	33,5	32,1	30,7
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	2,5	2,7	3,2
Тангенс угла диэлектрических потерь, 10 ⁻³ , при 60 Гц	6	6	11
Удельное объемное сопротивление, Ом · м	6 · 10 ¹⁴	2 · 10 ¹⁴	2 · 10 ¹²

1.5. Пленка

Органические полимерные пленки представляют собой тонкие и гибкие материалы, обладающие в сочетании с малой толщиной высокими механическими и диэлектрическими свойствами. Это обусловило их широкое применение в производстве изоляции для электрических машин и аппаратов, кабельных изделий, конденсаторов.

Органические полимерные пленки разделяют на полярные и неполярные. Для неполярных пленок характерны невысокие значения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Они обладают высокими механическими свойствами и низкой гигроскопичностью. Основное применение в качестве электрической изоляции пленки нашли в высокочастотной технике. К неполярным относятся такие пленки, как полиэтиленовая (ПЭ), полипропиленовая (ПП), полистирольная (ПС), политетрафторэтиленовая (ПТФЭ). Полярные пленки характеризуются более высокими значениями $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ и применяются для изготовления изоляции, используемой в машинах переменного, и постоянного тока. Наиболее распространенные полярные пленки — это поливинилхлоридная (ПВХ), триацетатцеллюлозная (ТАЦ), полиимидная (ПИ) и полиэтилентерефталатная (ПЭТ). Некоторые сравнительные характеристики полярных и неполярных пленок приведены в табл. 1.20.

Пленки получают, в основном, двумя способами: путем испарения растворителя из тонкого слоя раствора, нанесенного на подложку, либо путем формования расплава с последующим охлаждением полученного полотна. Первым способом пленки получают тогда, когда температура разложения полимера близка к температуре текучести или ниже ее. Использование растворителей целесообразно и в тех случаях, когда повышение молекулярной массы полимера при-

Таблица 1.20

Сравнительные характеристики полярных и неполярных пленок

Показатель	Неполярные пленки			Полярные пленки		
	ПЭ	ПП	ПТФЭ	ТАЦ	ПЭТ	ПИ
Плотность, кг/м^3	910—960	890—900	2150	1200—1220	1390—1400	1420
ϵ при 20 °С и 1 кГц	2,20—2,25	2,2—2,3	2,0—2,1	3,5—3,7	3,0	3,0—3,5
$\operatorname{tg} \delta$, 10^4 , при 20 °С и 1 кГц	4—5	2—5	1—3	50—70	60—80	20—40
Гигроскопичность, %	0,3	0,2	0,01	2—3	0,6	—
ρ , Ом · м, при 20 °С	10^{15}	10^{15}	10^{17}	10^{13} — 10^{14}	10^{16}	10^{15} — 10^{18}

водит к увеличению текучести и невозможности переработки его из расплава. Таким методом изготавливают пленки на основе целлюлозы и ее производных, а также полиимидные, поликарбонатные, на основе поливинилового спирта. Если интервал между температурами текучести и разложения велик и кривая течения полимера располагается в зоне экструдирруемости, то реализуют второй способ.

Полученную любым способом неориентированную пленку в дальнейшем подвергают дополнительному ориентированию в одном или в двух направлениях. Ориентация пленки основана на способности полимерных материалов развивать большие деформации под действием нагрузок при температурах, близких к температуре стеклования, и сохранять эти деформации в нормальных условиях. Для получения ориентированных пленок аморфные полимеры расплавляют и отформованную пленку подвергают вытяжке при температуре, близкой к температуре стеклования полимера. Фиксация структуры в ориентированной пленке производится быстрым охлаждением. Кристаллические полимеры полностью расплавляют, и отформованную пленку быстро охлаждают для закрепления аморфной структуры. Затем пленку нагревают до температуры несколько выше температуры стеклования полимера и подвергают одно- или двухстадийному растяжению в двух взаимно перпендикулярных направлениях, после чего производят термофиксацию.

Ориентация пленки приводит к повышению ее механической и электрической прочности, улучшению оптических свойств, снижению газопроницаемости, повышению морозостойкости. Данные по влиянию ориентации на свойства полипропиленовой и политетрафторэтиленовой пленок приведены в табл. 1.21.

В качестве примера рассмотрим получение из раствора полиимидной пленки. Оно основано на двухстадийном синтезе полиимидов. На первой стадии за счет реакции поликонденсации пиромеллитового ангидрида и 4,4-диамино-

Таблица 1.21

Влияние ориентации на свойства полимерных пленок

Марка пленки	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Полипропиленовая:		
нерастянутая	40—50	500—700
двухосно-ориентированная	200—120	76—20
Полиэтилентерефталатная:		
нерастянутая	42	500
двухосно-ориентированная	175	130
одноосно-ориентированная	525	7

дифенилоксида получают 10—20 %-ный раствор высокомолекулярной полиамидокислоты в диметилформамиде. Затем из раствора на непрерывно движущуюся подложку отливают пленку. Для получения качественной пленки стабильной толщины необходимы: чистота раствора, постоянство его параметров (вязкости и концентрации), отсутствие газовых пузырьков. Раствор полимера подвергают многократной фильтрации, а также деаэрации, рабочие емкости оснащают системой подогрева и охлаждения. Формование пленки осуществляется с помощью фильеры мажущего или льющего типа. В качестве теплоносителя используется азот, подогреваемый в калориферах. Отформованная пленка с содержанием летучих веществ 26—30 % подается в камеру термообработки, где прогревается в атмосфере азота при ступенчатом повышении температуры до 400 °С. При этом происходит имидизация пленки — образование имидного цикла и удаление выделившейся воды. Камера оснащена специальными захватами-клуппами, которые препятствуют усадке пленки. В результате происходит двухосная ориентация пленки.

Полиимидная пленка нерастворимая, неплавкая, негорючая, обладает высокими нагревостойкостью и электрическими свойствами, которые остаются практически неизменными в широком диапазоне температур. По физико-механическим свойствам она превосходит другие полимерные пленки.

Впервые производство полиимидной пленки под маркой Kapton было начато в США еще в 60-х годах прошлого века. В настоящее время выпускают несколько марок этой пленки, но наиболее востребованы и широко распространены Kapton HN и Kapton FN.

Пленка Kapton HN представляет собой 100 %-ную полиимидную пленку, выпускается в диапазоне толщин от 7,5 до 125 мкм. Пленку этого типа можно ламинировать, металлизировать, формовать, лакировать. Полиимидная пленка Kapton HN обладает высокой гидролитической стабильностью. При длительной выдержке образцов пленки в кипящей воде наблюдается некоторое снижение ее свойств, но, тем не менее, она сохраняет в достаточной степени прочность при растяжении и удлинении и хорошие эксплуатационные свойства (рис. 1.6).

Температура нулевой прочности полиимидной пленки (температура разрушения образца под нагрузкой 0,14 МПа в течение 5 с) равна 815 °С, температура продавливания (по методике Du Pont) пленки толщиной 25 мкм — 435 °С, толщиной от 50 до 125 мкм — около 525 °С.

Срок службы полиимидной пленки зависит от температуры и окружающей среды (концентрации кислорода) (рис. 1.7).

Коэффициент теплопроводности пленки Kapton HN незначительно меняется с ростом температуры. При температуре 25 °С он составляет 0,156 Вт/(м · К), при 200 °С — 0,178 Вт/(м · К), а при 300 °С — 0,189 Вт/(м · К).

Пленка Kapton FN представляет собой пленку HN, покрытую с одной или двух сторон фторопластом Teflon FEP, что позволяет спекать пленку, повышает

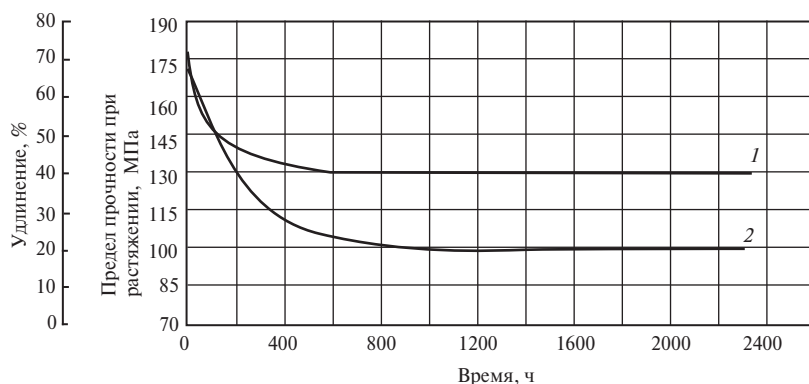


Рис. 1.6. Изменение прочности при растяжении (1) и относительного удлинения (2) пленки Kapton HN толщиной 25 мкм после выдержки в кипящей воде

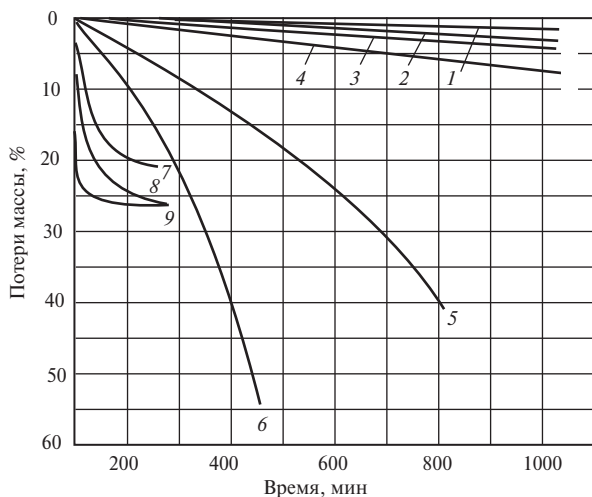


Рис. 1.7. Потери массы пленки Kapton HN толщиной 25 мкм в процессе изотермического старения: 1 — гелий, 400 °C; 2 — гелий, 450 °C; 3 — воздух, 400 °C; 4 — гелий, 500 °C; 5 — воздух, 450 °C; 6 — воздух, 500 °C; 7 — гелий, 550 °C; 8 — гелий, 575 °C; 9 — гелий, 600 °C

ее влагостойкость и химическую стойкость. Полиимидно-фторопластовая пленка выпускается толщиной 25—150 мкм. Состав пленки приведен в табл. 1.22.

Типичные механические и электрические свойства пленок Kapton HN и Kapton FN даны в табл. 1.23 и 1.24.

В России выпускаются полиимидные пленки марок ПМ-А и ПМ-Б, разработанные еще в СССР. Технические характеристики полиимидной пленки показаны в табл. 1.25.

Таблица 1.22

Состав пленки Kapton FN

Марка пленки	Состав и толщина слоев композиции, мкм		
	FEP	HN	FEP
120FN616	2,5	25,4	2,5
150FN019	—	25,4	12,7
200FN919	12,7	25,4	12,7
200FN011	—	25,4	25,4
250FN029	—	50,8	12,7
300FN021	—	50,8	12,7
300FN929	12,7	50,8	12,7
400FN022	—	50,8	50,8
500FN131	25,4	76,2	25,4

Таблица 1.23

Типичные механические характеристики пленок Kapton

Показатель	Марка пленки		
	HN 25 мкм	120FN616	150FN019
Предел прочности при растяжении в продольном направлении, МПа:			
при 23 °C	231	207	162
при 200 °C	139	121	89
Нагрузка для получения 5 %-ного удлинения в продольном направлении, МПа:			
при 23 °C	90	79	65
при 200 °C	61	53	62
Предельное удлинение в продольном направлении, %:			
при 23 °C	72	75	70
при 200 °C	83	80	75
Стойкость к распространяющемуся раздиру (по Эльмендорфу) в продольном направлении, Н	0,07	0,08	0,47
Плотность, г/см ³	1,42	1,53	1,67
Усадка, %:			
30 мин при 150 °C	0,17	—	—
120 мин при 400 °C	1,25	—	—

Таблица 1.24

Типичные электрические свойства полиимидных пленок Kapton

Показатель	Тип пленки			
	HN 25 мкм	HN 50 мкм	120FN616	150FN019
Электрическая прочность, кВ/мм	303	240	272	197
Диэлектрическая проницаемость при 1 кГц	3,4	3,4	3,1	2,7
Тангенс угла диэлектрических потерь, 10^{-3} , при 1 кГц	1,8	2,0	1,5	1,3
Удельное объемное сопротивление, 10^{15} Ом · м, при 23 °С	1,5	1,5	1,4	2,3

Таблица 1.25

Характеристики полиимидной пленки

Показатель	Тип пленки	
	ПМ-А	ПМ-Б
Толщина, мкм	30, 40, 50	30, 40, 50
Среднее допускаемое отклонение по толщине, мкм	±5	±10
Прочность при разрыве, МПа, не менее:		
в исходном состоянии:		
в продольном направлении	147	127
в поперечном направлении	137	118
после выдержки 48 ч при $t = 300$ °С		
в продольном направлении	98	88
в поперечном направлении	98	88
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее:		
в продольном направлении	60	40
в поперечном направлении	60	40
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее:		
в исходном состоянии	210	190
после выдержки 24 ч при $t = 23$ °С и влажности 95 %	160	140

На рис. 1.8 и 1.9 представлены в виде поверхности отклика в трехмерных координатах результаты испытаний пленки ПМ в процессе длительного старения при температурах 220, 250, 280 и 300 °С. Приведенные данные позволяют оценить нагревостойкость пленки по уровню и интенсивности ухудшения электрической и механической прочности.

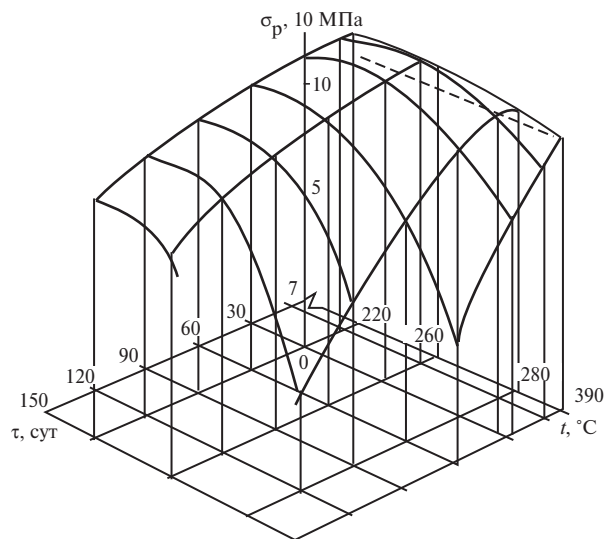


Рис. 1.8. Зависимость предела прочности σ_p при растяжении пленки ПМ от температуры t и времени теплового старения τ

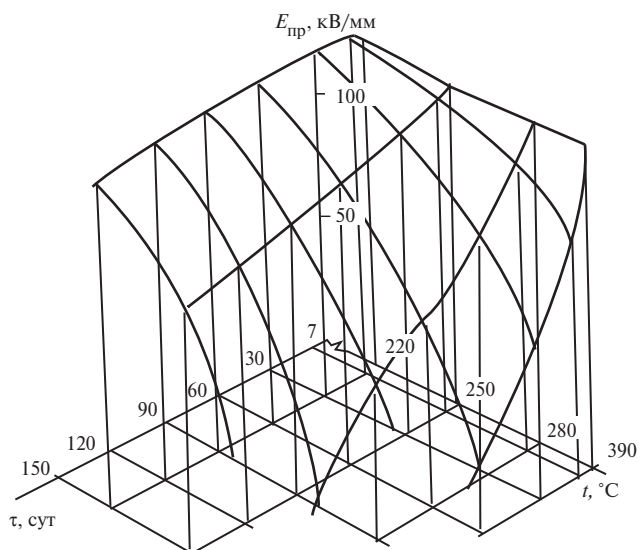


Рис. 1.9. Зависимость электрической прочности $E_{пр}$ пленки ПМ от температуры t и времени теплового старения τ

Пленка ПМ несколько уступает по свойствам пленке Kapton HN, тем не менее приведенные данные показывают, что отечественная пленка обладает сочетанием высоких физико-механических и электрических свойств и по уровню важнейших характеристик ее можно использовать в системах изоляции классов нагревостойкости Н и С.

Полиимидные пленки применяют в качестве самостоятельной изоляции электрических машин, конденсаторов и кабелей, длительно работающих при температуре до 250 °С, а также для изготовления композиционных материалов. Благодаря высокой термостойкости полиимидные пленки применяют в качестве изоляции электрооборудования, работающего в тяжелых условиях эксплуатации, например тяговых двигателей. Использование пленок ПМ позволяет значительно увеличить мощность машин при сохранении толщины изоляции. Помимо высоких диэлектрических характеристик, полиимидная пленка обладает стойкостью к действию кислот, масел, органических растворителей, а также радиационной стойкостью.

Полиимидно-фторопластовая пленка выпускается в России под маркой ПМФ-351 (с односторонним фторопластовым покрытием) и ПМФ-352 (с двухсторонним покрытием). Свойства пленки приведены в табл. 1.26.

Полиимидная пленка с фторопластовым покрытием используется преимущественно в кабельной технике. Покрытие из термопластичного фторполимера обеспечивает спекание слоев пленки, наложенных на проводник или друг на друга при нагревании до 280—320 °С. Изоляция обмоточных проводов из поли-

Таблица 1.26

Технические характеристики пленки ПМФ

Показатель	Марка пленки	
	ПМФ-351	ПМФ-352
Прочность при разрыве, МПа, не менее:		
при 15—35 °С	98	88
при 200 °С	64	49
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее:		
при 15—35 °С	70	75
при 200 °С	60	60
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее:		
при 15—35 °С	160	160
при 200 °С	130	130
Адгезионная прочность фторопласт-фторопласт, Н/см, не менее	2,45	1,47
Термостабильность — потеря массы при 340 °С, не более	0,5	0,5

имидно-фторопластовой пленки обеспечивает надежный барьер с повышенной химической стойкостью и влагостойкостью. Покрытие из фторопласта значительно повышает гидролитическую прочность полиимидной пленки.

Полиамидоимидные пленки выпускают в Японии. В России полиамидоимидные пленки не производят.

По данным фирмы Hitachi прочность на разрыв полиамидоимидной пленки Paifron при комнатной температуре несколько ниже, чем полиимидной. При повышении температуры до 230 °С прочность снижается очень резко, до 0,3 МПа, и после выдержки в течение 20 сут при температуре 240 °С остается практически неизменной, что указывает на незначительный вклад термической деструкции в падение прочности. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь мало изменяются в широком интервале температур и стабильны при изменениях температуры, однако при температуре порядка 200 °С $\tan \delta$ резко возрастает. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) установлено отсутствие потери массы пленки до температуры 300 °С. При выдержке образцов пленки в течение 3 мес в кислотах (серной, соляной, уксусной), а также в ацетоне, толуоле не наблюдается изменений внешнего вида пленки, в 20 %-ной щелочи происходит набухание.

Полиамидоимидные пленки Pirodic характеризуются высокими электрическими и механическими свойствами, особенно в области высоких температур, а также химической стойкостью (табл. 1.27). Влагопоглощение пленок Pirodic после 4 сут выдержки при температуре 80 °С и относительной влажности 90 % находится в пределах 1,4—2,0 %. Пленки Pirodic относятся к классу нагревостойкости Н, но могут также использоваться при температурах до 250 °С.

Пленки из расплава получают методом экструзии — продавливанием полимера, находящегося в пластическом или вязкотекучем состоянии, через форму-

Таблица 1.27

Электрические свойства пленки Pirodic 250

Показатель	Значение
Электрическая прочность, кВ/мм, 20 °С, 50 Гц	157
Удельное объемное сопротивление, Ом · м, при 60 Гц:	
при 20 °С	10^{15}
при 180 °С	$2,6 \cdot 10^{13}$
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц:	
при 20 °С	4,2
при 180 °С	3,9
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц:	
при 20 °С	0,007
при 180 °С	0,01

ющую головку. Экструзия осуществляется двумя способами: плоскощелевым, используемым для получения аморфных пленок, а также для нанесения покрытий на рулонные материалы, и рукавным, при котором заготовка, выходящая из кольцевого отверстия головки, раздувается сжатым воздухом. Рукавным способом получают, в основном, полиэтиленовую пленку, при этом ориентация пленки происходит в процессе ее раздува. Плоскощелевой метод используется при получении полипропиленовой или полиэтилентерефталатной пленки.

Заготовку пленки после продавливания расплава через щелевую головку охлаждают и подвергают плоскостной двухосной ориентации. Ориентация может происходить либо одновременно в двух направлениях, либо раздельно, поочередно. Так, пленку из полиэтилентерефталата подвергают вытяжке сначала в продольном, затем в поперечном направлении. Ориентацию в продольном направлении осуществляют с помощью системы валков, имеющих разную линейную скорость вращения. Поперечная ориентация происходит за счет разогрева пленки и растягивания ее специальными захватами с последующей термофиксацией материала.

Получаемая таким способом полиэтилентерефталатная пленка ПЭТ обладает большой прочностью при растяжении, влагостойкостью и высокой электрической прочностью. По электроизоляционным свойствам пленка ПЭТ превосходит все другие полимерные пленки. Кроме того, она обладает высокой короностойкостью, устойчива к действию кипящей воды, масел, минеральных кислот, солнечному свету, достаточно устойчива к ультрафиолетовому облучению и к действию щелочей. Пленка ПЭТ морозоустойчива и сохраняет свою эластичность при температурах до -70°C . Некоторые свойства пленки ПЭТ приведены в табл. 1.28.

Таблица 1.28

Технические характеристики пленки ПЭТ

Показатель	Норма для толщины, мкм								
	10	12	20	50	100	125	175	190	250
Прочность при разрыве, МПа, не менее	172	172	172	177	177	177	177	157	157
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	70	70	70	80	100	100	100	100	100
Стойкость к надрыву в продольном направлении, Н, не менее	—	—	—	245	392	490	687	785	883
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	220	220	220	170	140	120	90	90	80
Удельное объемное сопротивление, Ом · м, не менее	$1 \cdot 10^{12}$								
Усадка, %, не более	3								

Благодаря комплексу свойств пленка ПЭТ широко используется в производстве проводов и кабелей, в качестве пазовой и витковой изоляции электрических машин и аппаратов, при изготовлении конденсаторов. По своей природе пленка относится к классу нагревостойкости Е, однако в сочетании с более нагревостойкими материалами и пропиточными составами может применяться в системах изоляции классов В и F.

Полиэтилентерефталатные пленки известны в России как лавсановые, названные так по первым буквам лаборатории высокомолекулярных соединений АН СССР, разработавшей полиэтилентерефталат. Фирма Du Pont (США) выпускает пленку ПЭТФ под торговой маркой MYLAR. Некоторые характеристики пленки приведены в табл. 1.29.

Из неполярных пленок наиболее широко для производства электрической изоляции применяют политетрафторэтиленовую пленку. Эта пленка характеризуется химической инертностью, превосходными диэлектрическими свойствами и высокой теплостойкостью. Изготавливают пленку ПТФЭ из фторопласта-4 методом спекания и прессования больших заготовок. С полученной заготовки на токарном станке снимают непрерывную стружку — ленту, представляющую собой неориентированную пленку. Толщина пленки составляет от 20 мкм до 1 мм.

В дальнейшем эта пленка может быть прокатана до требуемой толщины для придания ей определенной степени ориентации. Максимальная степень ориентации — 2,7, но может быть изготовлена пленка с меньшей степенью ориентации, около 1,2—1,3. В ориентированной пленке сохраняются все свойства фторопласта, а некоторые даже улучшаются. Так, значительно увеличивается электрическая прочность, растет разрушающее напряжение при растяжении, уменьшается относительное удлинение при разрыве. При нагревании свыше 250 °С ориентированная пленка дает усадку в продольном направлении, которая

Таблица 1.29

Свойства пленки MYLAR толщиной 23 мкм

Показатель	Значение
Предел прочности при растяжении в продольном направлении, МПа	200
Модуль упругости при растяжении в продольном направлении, МПа	3900
Удлинение в продольном направлении, %	130
Плотность, г/см ³	1,395
Усадка в продольном направлении, %, при 150 °С, 30 мин	1,5
Теплопроводность, Вт/(м · К)	0,15
Пробивное напряжение, кВ, при 50 Гц	6,4
Удельное объемное сопротивление, Ом · м	10 ¹⁶

Таблица 1.30

Сравнительные механические и диэлектрические свойства фторопластовой пленки

Показатель	Тип фторопластовой пленки	
	ориентированная	неориентированная
Разрушающее напряжение при растяжении в продольном направлении, МПа, не менее	50	15
Относительное удлинение при разрыве в продольном направлении, %, не менее	40	150
Диэлектрическая проницаемость	1,8—2,1	
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	150	60

увеличивается с ростом температуры. Это свойство используется для уплотнения обмотки из пленки на проводах и конденсаторах.

Пленка ПТФЭ предназначена для изоляции проводов и кабелей, эксплуатирующихся при температурах до 250 °С.

Сравнительные механические и диэлектрические свойства ориентированной и неориентированной фторопластовой пленки приведены в табл. 1.30.

1.6. Стеклобумага

Неорганическая бумага — это материал с высоким содержанием неорганических веществ, таких, как стекловолокна и др. Неорганическая бумага обладает низким водопоглощением, высокой теплопроводностью, что в сочетании с высокой электрической прочностью позволяет использовать эту бумагу для изоляции электрических машин, длительно работающих в условиях воздействия высоких температур.

Отделение фирмы 3М (США) — Innovative Paper Technologies LLC (IPT) выпускает бумагу CeQUIN I и CeQUIN II. Бумага CeQUIN I, в основном, состоит из стекловолокон и микроволокон и содержит не более 10 % органических связующих. Бумага CeQUIN II представляет собой двухслойную композицию бумаги CeQUIN I и используется в тех случаях, когда необходима изоляция повышенной толщины. Технические характеристики бумаги даны в табл. 1.31.

Хорошая теплопроводность материалов марок CeQUIN обеспечивает рассеяние тепловой энергии, выделяющейся при эксплуатации электрооборудования, что способствует снижению рабочих температур, увеличению срока службы (рис. 1.10). По данным производителя бумаги, приrost температуры обмоток трансформаторов сухого типа, изготовленных с использованием материалов CeQUIN, в среднем на 10—15 °С ниже, чем у обмоток той же конструкции, выполненных с применением иных высокотемпературных изоляционных материалов.

Стабильность неорганической бумаги марки CeQUIN в условиях воздействия высоких температур подтверждается сохранением электрической прочности даже после термического старения при температуре выше 330 °С.

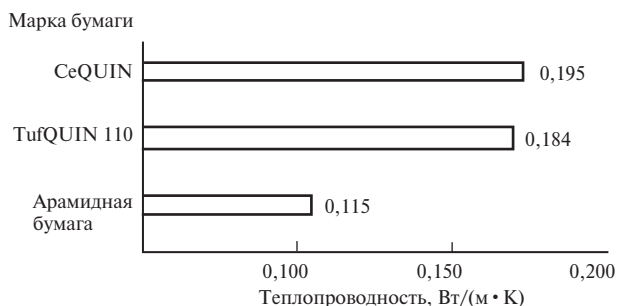


Рис. 1.10. Сравнительная теплопроводность бумаги различных марок при температуре 180 °С

Таблица 1.31

Технические характеристики неорганической бумаги

Показатель	Марка								
	CeQUIN I						CeQUIN II		
Номинальная толщина, мм	0,13	0,18	0,25	0,38	0,63	0,76	0,76	1,0	1,5
Поверхностная плотность, г/м ²	130	190	270	410	670	810	810	1080	1670
Разрывная прочность в продольном направлении, кН/м	1,0	1,6	2,1	2,8	3,5	4,0	8,9	9,6	10,6
Относительное удлинение при разрыве в продольном направлении, %	Менее 2								
Пробивное напряжение, кВ	1,0	1,3	1,8	2,6	3,2	3,8	6,5	8,8	9,2
Влагопоглощение, %	Менее 1								

На рис. 1.11 показаны сравнительные кривые изменения электрической прочности в процессе теплового старения при температуре 310 °С бумаги CeQUIN I толщиной 0,25 мм и арамидной бумаги.

Неорганические вещества, содержащиеся в бумаге, снижают эффект длительного воздействия напряжения электрического поля и частичных разрядов на уровень электроизоляционных характеристик. Так, при непрерывном воздействии электрического напряжения 1,8 кВ бумага CeQUIN I толщиной 0,25 мм выдерживает до пробоя втрое больше времени, чем каландрированная арамидная бумага той же толщины (рис. 1.12).

Фирмой IPT разработана бумага марки TufQUIN, которая представляет собой гибридную бумагу на основе неорганических и органических веществ.

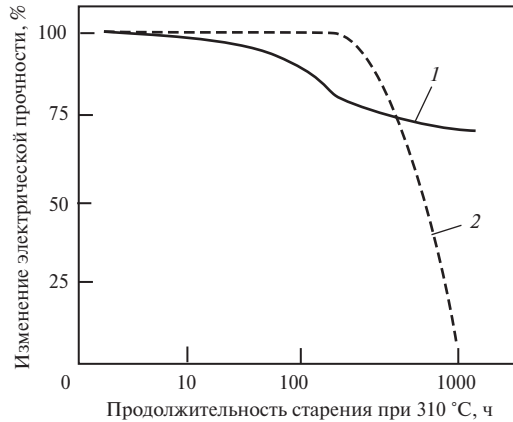


Рис. 1.11. Влияние теплового старения на электрическую прочность:
1 — CeQUIN I; 2 — арамидная бумага

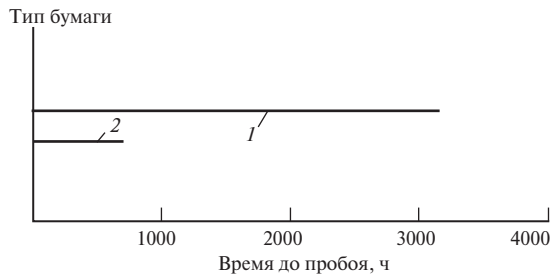


Рис. 1.12. Время до пробоя при напряженности электрического поля 7 кВ/мм:
1 — бумага CeQUIN I; 2 — арамидная бумага

Эта бумага сочетает в себе стойкость к воздействию высоких температур, свойственную неорганическим материалам, и высокую механическую прочность, характерную для органических волокон. Типовые характеристики бумаг приведены в табл. 1.32.

Бумага TufQUIN сохраняет большую часть своей электрической прочности в процессе длительного теплового старения (рис. 1.13). Этот материал характеризуется низким содержанием влаги и очень малым водопоглощением, особенно по сравнению с арамидной бумагой, что уменьшает продолжительность сушки изоляции перед пропиткой. Результаты сравнительных испытаний, представленные производителем бумаги, показывают, что при равной толщине образцов водопоглощение для бумаги TufQUIN составило 1 %, для арамидной бумаги — 2,2 %, а суммарное содержание влаги — соответственно 1,5 и 6,3 %. Образцы перед испытаниями предварительно были подвергнуты кондиционированию при относительной влажности 50 %, выдержка образцов производилась при относительной влажности 95 % и температуре 20 °C в течение 24 ч.

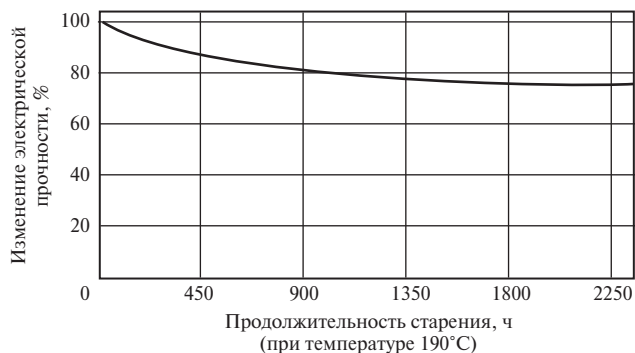


Рис. 1.13. Изменение электрической прочности бумаги TufQUIN в процессе теплового старения

Таблица 1.32

Характеристики бумаги TufQUIN

Показатель	Марка бумаги								
	TufQUIN 110					TufQUIN 120			
Номинальная толщина, мм	0,05	0,06	0,08	0,13	0,25	0,19	0,30	0,38	0,51
Поверхностная плотность, г/м ²	44	70	90	140	290	190	350	430	600
Разрывная прочность в продольном направлении, кН/м	2,1	2,6	3,5	4,2	8,7	6,3	9,6	13,0	19,0
Относительное удлинение при разрыве в продольном направлении, %	10	12	15	19	18	14	14	14	15
Пробивное напряжение, кВ	0,4	0,6	0,7	0,8	2,0	1,0	1,9	2,1	3,3

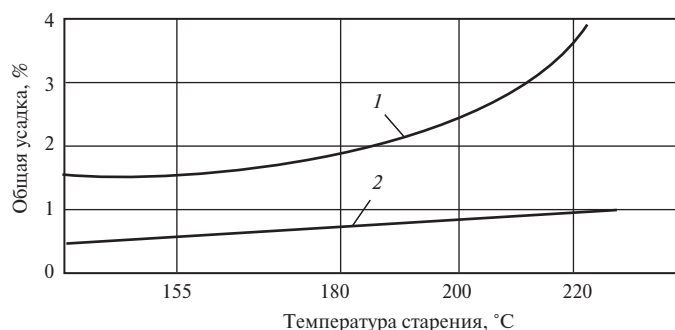


Рис. 1.14. Суммарная усадка после теплового старения в течение 24 ч:
1 — TufQUIN 110; 2 — TufQUIN 120

Как и бумага CeQUIN, материалы TufQUIN обладают высокой теплопроводностью (см. рис. 1.10), что позволяет сделать конструкцию оборудования более компактной. Бумага обоих типов совместима с традиционно применяемыми лаками и компаундами, легко пропитывается, что также способствует улучшению теплопроводности и повышению механических характеристик. В системе классификации UL (Underwriters Laboratories —сертифицирующий орган США) бумага соответствует классу нагревостойкости 200. Из-за содержания в бумаге TufQUIN органических веществ ее не рекомендуется применять в оборудовании, класс нагревостойкости которого превышает 200, так как эта бумага характеризуется некоторой усадкой при повышенных температурах (рис. 1.14).

Неорганическую бумагу можно использовать в качестве основной, межфазной, межвитковой изоляции сухих трансформаторов, а также в качестве витковой и корпусной изоляции электрических машин и тяговых электродвигателей. Неорганическую бумагу применяют вместо асбестовой и арамидной бумаги, а также электронита.

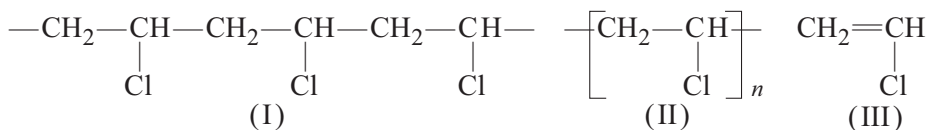
Глава вторая

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

2.1. Основные понятия и классификация

Высокомолекулярные соединения (полимеры) характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких (иногда многих) миллионов. По происхождению высокомолекулярные соединения делят на природные или биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды и др.) и синтетические (полиэтилен, фенолоальдегидные смолы, полиэфиры и т.п.). Синтетические высокомолекулярные соединения образованы тысячами атомов, соединенных химическими связями. Состав, структура и свойства синтетических полимеров зависят от природы исходных веществ и способа получения.

Высокомолекулярными соединениями, или полимерами, называют вещества, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся структурных группировок (мономерных или, как они ранее назывались, составных звеньев), соединенных в цепи ковалентными связями. Например, в молекуле полиэтилена $[-CH_2-CH_2-]_n$ составное звено $-CH_2-$, а мономерное $-CH_2-CH_2-$; в поливинилхлориде (I) повторяющимся элементарным звеном является структурная группа (II) и в данном случае мономерное звено соответствует составу и структуре составного звена. Исходным продуктом для получения поливинилхлорида (ПВХ) является хлористый винил (мономер III):

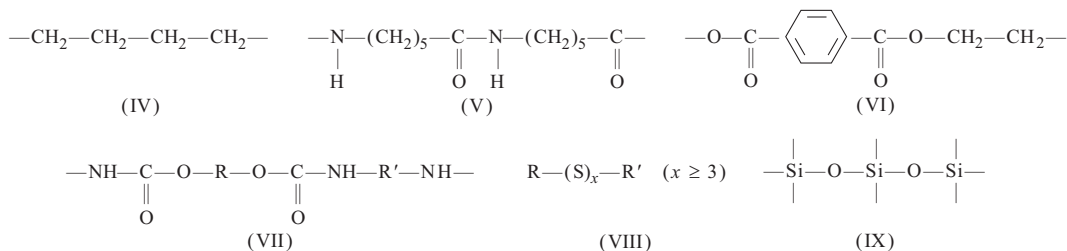


Название органического линейного полимера образуют прибавлением приставки «поли» к названию составного повторяющегося звена, заключенному в скобки (систематическое название), или название составного повторяющегося звена образуют по правилам химической номенклатуры (полусистематическое название). Например, полиэтилен (полусистематическое название) соответствует систематическому названию поли(метилен), полиметилметакрилату соответствует поли[1-(метоксикарбонил)этилен], полиэтилентерефталату—поли(оксипропиленокситерефталат). Как правило, используют полусистематические названия полимеров. Индекс n в формуле (II) указывает на число структурных группировок в молекуле полимера и называется степенью полимеризации. Это число может существенно изменяться в зависимости от условий синтеза полимеров, поэтому молекулярная масса полимера может варьироваться от нескольких тысяч до нескольких миллионов. С точки зрения потребительских свойств полимерного материала следует дать его более точное определение: полимером называется вещество, характеризующееся многократным повторением одного

или нескольких составных звеньев, соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Действительно, на практике невозможно получить полимерную молекулу с фиксированным значением n , реально образуется смесь полимерных молекул, молекулярная масса определенной части которых близка, но не равна n . Поэтому величина n носит статистический характер.

Полимеры, как правило, получают из мономеров или олигомеров. Мономеры — это вещества, каждая молекула которых способна образовывать одно или несколько составных или повторяющихся звеньев (например, структура III). В отличие от мономеров, олигомерами являются вещества, молекулы которых содержат составные звенья, соединенные повторяющимся образом друг с другом, комплекс свойств которых изменяется при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Как правило, олигомеры — это полимеры с низкой степенью полимеризации.

В структуре полимера выделяют основную цепь. Полимеры, основная цепь которых состоит только из атомов углерода, называют карбоцепными [например, полиэтилен (IV)]; если в основную цепь полимера входят и другие атомы (чаще всего кислород, азот, сера), то их называют гетероцепными (например, основная цепь полиамида на основе ε -капролактама V). К гетероцепным полимерам относят полиэфиры, содержащие в основной цепи атомы кислорода (полиэтилентерефталат VI), полиуретаны, содержащие в основной цепи атомы кислорода и азота (VII), полисульфиды, содержащие в основной цепи атомы серы (VIII):



где $R = \text{—[CH}_2\text{—CH}_2\text{]}_n\text{—}$; $R' = \text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—}$ (VII) $R, R' = \text{Alk, Ar}$ (VIII).

Основные цепи элементоорганических полимеров содержат атомы кремния, алюминия, титана и др. Например, в состав основной цепи кремнийорганических полимеров (полисилоксанов) входят атомы кремния и кислорода (IX).

Молекулы полимеров могут содержать составные звенья одинакового или разного химического состава. Полимеры, построенные из одинаковых составных звеньев, называются гомополимерами, а полимеры, полученные из двух или более составных звеньев различного химического строения, называют сополимерами. Чередование составных звеньев в сополимерах осуществляется в разном порядке. В частности, когда участки составных звеньев одной химической

природы чередуются с участками составных звеньев другой природы, такие полимеры называют блок-сополимерами.

В зависимости от расположения атомов и атомных групп различают полимеры линейные (открытая линейная цепь, например полиэтилен, ПВХ и т.п.), разветвленные (открытая линейная цепь с ответвлениями, например полиэтиленполиамины), сетчатые или пространственные (трехмерные цепи, образованные линейными отрезками, например фенолоформальдегидные смолы резольного типа). Если в разветвленных полимерах боковые ответвления отличны по химической природе от составных звеньев основной цепи, то такие полимеры называют привитыми.

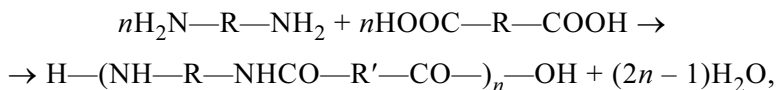
Линейные полимеры, в которых атомы основной цепи с различными заместителями чередуются беспорядочно, называют атактическими (нестереорегулярными). Если же заместители чередуются в регулярной последовательности по отношению к главной цепи, то такие полимеры называют изотактическими, при попеременном расположении заместителей относительно основной цепи полимеры называют синдиотактическими. Изотактические и синдиотактические полимеры входят в группу стереорегулярных полимеров. Некоторые макромолекулярные конфигурации в графическом изображении представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Схемы некоторых макромолекулярных конфигураций полимеров

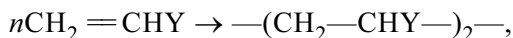
Тип макромолекулы	Тип конфигурации или характер стереоизмерии	Схема
Линейные макромолекулы: с составным звеном $-\text{CH}_2-; -\text{CHX}-$ с составным звеном $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Атактический	
	Изотактический	
	Синдиотактический	
	Цис-изомер	
	Транс-изомер	
	Сополимер A + B	
	Стереорегулярный	$-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-$ или $-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-$
	Нестереорегулярный	$-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-$
	Блок-сополимер	$-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-$

У.Х. Карозерс в 1929 г. предложил разделить все полимеры на две большие группы — конденсационные и полимеризационные (аддиционные), основываясь на различии в составе полимера и мономера (или мономеров), из которого синтезирован данный полимер. Конденсационными он назвал полимеры, которые образуются из полифункциональных мономеров различными реакциями конденсации, известными в органической химии и протекающими с выделением низкомолекулярных продуктов, например воды. Типичным примером такого конденсационного полимера являются полиамиды, получаемые из диаминов и дикарбоновых кислот с выделением воды по схеме:



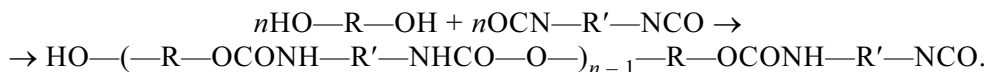
где R и R' — алифатические или ароматические группы атомов. В полимерной молекуле группировка в скобках многократно повторяется и поэтому является составным звеном. Составное звено отличается от состава суммы двух мономеров на молекулу воды. В табл. 2.2 приведены наиболее известные конденсационные полимеры и реакции их образования.

По классификации Карозерса полимеризационными называют полимеры, которые образуются из мономеров без выделения низкомолекулярных продуктов. В отличие от конденсационных полимеров, элементарный состав мономера и составного звена одинаков. Главными представителями аддиционных полимеров являются полимеры на основе виниловых мономеров, которые при взаимодействии друг с другом образуют полимеры, а двойная связь мономера переходит в насыщенную в структуре полимера, например:



где Y — водород, алкил, арил, нитрил, сложный эфир, карбоксильная группа, кетон, простая эфирная группа, галоген и др. В табл. 2.3 приведены наиболее распространенные типы полимеризационных полимеров и мономеры для их синтеза.

С открытием новых реакций полимерообразования стало очевидным, что классификация, предложенная Карозерсом, несовершенна и нуждается в доработке. Трудности отнесения, например, полиуретановых полимеров к определенному классу по Карозерсу связаны с отсутствием выделения побочных продуктов в результате реакции уретанообразования:



В связи с этим для полимеров конденсационного типа предложено определение с учетом химического строения составляющих их групп. Конденсационными называются полимеры, составные звенья которых соединены различными функциональными группами, например:



Таблица 2.2

Типичные конденсационные полимеры

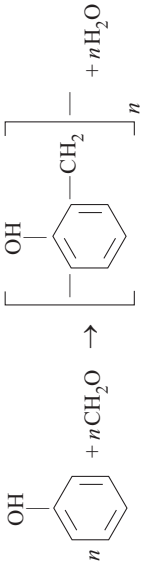
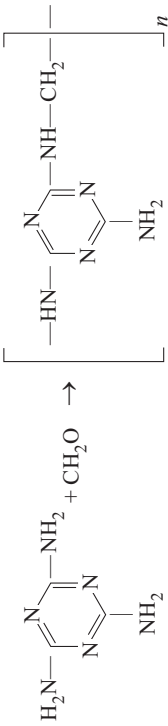
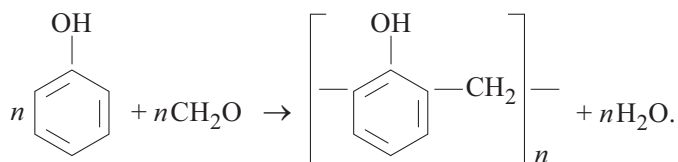
Полимер	Характерная связь	Реакция образования
Полиамид	$-\text{CO}-\text{NH}-$	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH} \rightarrow \text{H}-(-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}-)_n-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{ClCO}-\text{R}'-\text{COCl} \rightarrow \text{H}-(-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}-)_n-\text{OH} + \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} \rightarrow \text{H}-(-\text{NH}-\text{R}-\text{CO}-)_n-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Белок, шерсть, натуральный шелк	$-\text{CO}-\text{NH}-$	Природные полипептидные полимеры; при деструкции образуются смеси различных аминокислот $\text{H}-(-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}-)_n-\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{COOH}$
Сложный полиэфир	$-\text{CO}-\text{O}-$	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH} \rightarrow \text{HO}-(-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{COO}-)_n-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{R}''\text{OOC}-\text{R}'-\text{COOR}'' \rightarrow \text{HO}-(-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{COO}-)_n-\text{R}'' + \text{R}''\text{OH}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH} \rightarrow \text{HO}-(-\text{R}-\text{COO}-)_n-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
Полиуретан	$-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{OCN}-\text{R}'-\text{NCO} \rightarrow (-\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{CO}-)_n-$
Полисилоксан	$-\text{Si}-\text{O}-$	$\text{Cl}-\text{SiR}_2-\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}-\text{SiR}_2-\text{OH} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{HO}-(-\text{SiR}_2-\text{O}-)_n-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
Фенолформальдегидный	$-\text{Ar}-\text{CH}_2-$	
Мочевиноформальдегидный	$-\text{NH}-\text{CH}_2-$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow (-\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-)_n + \text{H}_2\text{O}$
Меламиноформальдегидный	Триазиновый цикл	
Целлюлоза	$-\text{O}-\text{C}-$	Природный полимер; при деструкции образуется глюкоза
Полиацеталь	$-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$ R	$\text{R}-\text{CHO} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH} \rightarrow (-\text{O}-\text{R}'-\text{OCHR}-)_n + \text{H}_2\text{O}$

Таблица 2.3

Типичные полимеризационные полимеры

Полимер	Мономер	Составное звено
Полиэтилен	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$
Полиизобутилен	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$
Полиакрилонитрил	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$
Поливинилхлорид	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-$
Полистирол	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$
Полиметилметакрилат	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{COOCH}_3 \end{matrix}$	$-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOCH}_3)-$
Поливинилацетат	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$
Поливинилиденхлорид	$\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})_2-$
Политетрафторэтилен	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
Полиформальдегид	$\text{CH}_2=\text{O}$	$-\text{CH}_2-\text{O}-$
Полиацетальдегид	$(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$	$-\text{HC}(\text{CH}_3)-\text{O}-$
Полиизопрен (натуральный каучук)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$

Аддиционные полимеры не содержат таких функциональных групп в основной цепи, но могут содержать их в боковых ответвлениях. Тем не менее, не все полимеры конденсационного типа удовлетворяют и этому требованию, например фенолоформальдегидные смолы, образование которых протекает согласно реакции с выделением воды:



Эти полимеры не содержат функциональные группы внутри основной полимерной цепи, но относятся к разряду конденсационных, так как при их образовании выделяется вода. Поэтому полимер называют конденсационным в том случае, если:

- при его синтезе выделяется побочный продукт;
- в основной полимерной цепи имеются функциональные группы;
- в составном звене полимера отсутствуют атомы, содержащиеся в мономере (гипотетическом).

2.2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение

Практически каждый синтетический полимер состоит из макромолекул различной длины. Поэтому молекулярная масса полимерного образца является средней статистической величиной и определяется видом молекулярно-массового распределения (ММР) и способом усреднения. В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую (среднечисленную), среднемассовую и z -среднюю молекулярные массы.

Среднечисловая молекулярная масса выражается формулой

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^N v_i M_i,$$

где v_i — числовая доля фракции макромолекул i -го вида с молекулярной массой M_i ; N — число фракций.

При больших молекулярных массах с достаточной степенью надежности суммирование заменяют интегрированием, хотя в реальности ММР носит прерывный характер. Тогда числовая доля макромолекул, молекулярная масса которых находится в интервале $M + dM$, будет равна $\rho_n(M) dM$, где $\rho_n(M)$ — непрерывная дифференциальная числовая функция ММР. Тогда

$$\overline{M}_n = \int_0^{\infty} \rho_n(M) M dM.$$

Этот метод усреднения дает среднее арифметическое значение молекулярной массы. Значение $\overline{M}_n$ экспериментально определяют методами осмометрии, эбуллиоскопии, криоскопии, а также по данным количественного определения концевых функциональных групп макромолекул спектроскопическими и химическими методами.

Среднемассовая молекулярная масса представляется уравнением

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^N \omega_i M_i,$$

где ω_i — массовая доля фракции макромолекул i -го вида с молекулярной массой равной M_i . Для непрерывных ММР

$$\overline{M}_w = \int_0^{\infty} \rho_w(M) M dM = \frac{\int_0^{\infty} \rho_n(M) M^2 dM}{\int_0^{\infty} \rho_n(M) M dM},$$

где $\rho_\omega(M)$ — непрерывная дифференциальная массовая функция распределения, определяемая

$$\rho_\omega(M) = \rho_n(M) \frac{M}{M_n}.$$

Различие среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс можно пояснить на следующем примере. Полимеры с одинаковой среднечисловой молекулярной массой могут иметь разные распределения (рис. 2.1). Это связано с тем, что молекулы с разной молекулярной массой вносят различный вклад в числовое и массовое распределение (рис. 2.2). Поэтому числовое распределение более точно описывает молекулярно-массовое распределение в области малых молекулярных масс, а массовое — в области больших молекулярных масс. Графически среднечисловые и среднемассовые молекулярные массы представляют собой абсциссы центров тяжести интегральных площадей между соответствующими кривыми и осью абсцисс. Отношение M_ω/M_n называют показателем полидисперсности полимера. Чем больше эта величина, тем больше полидисперсность полимера. Существуют и некоторые другие типы усреднения молекулярных масс, например M_z — среднеседиментационная молекулярная масса, среднегидродинамическая молекулярная масса, определяемая по данным измерения вязкости.

Более полно полимер может быть охарактеризован распределением по типу функциональности (РТФ). Кроме неоднородности по молекулярным массам молекулы различного и одного того же размера могут иметь разные функцио-

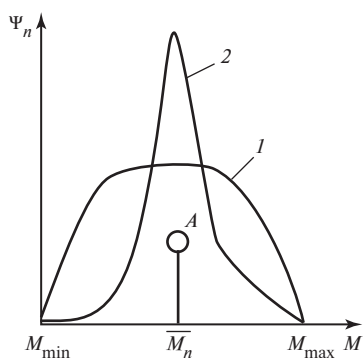


Рис. 2.1. Кривые числового молекулярно-массового распределения образцов полимеров с широким (1) и узким (2) распределением, но одинаковой среднечисленной молекулярной массой $\overline{M}_n$:

A — центр тяжести площадей, ограниченных кривыми 1 и 2 и осью абсцисс; Ψ_n — доля компонентов

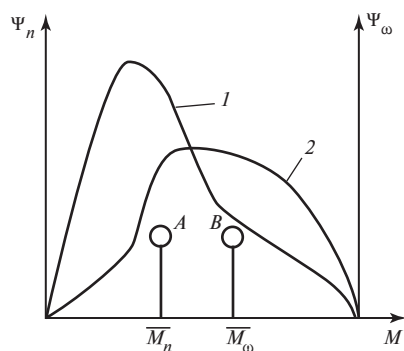


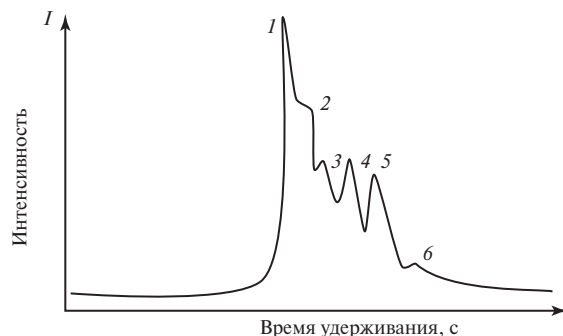
Рис. 2.2. Кривые числового (1) и массового (2) молекулярно-массовых распределений одного образца полимера:

A и B — центры тяжести площадей, ограниченных кривыми 1 и 2 и осью абсцисс; Ψ_n и Ψ_ω — доли компонентов соответствующих распределений

нальные группы. Определение ММР в сочетании с РТФ позволяет наиболее полно охарактеризовать структурные особенности полимера.

В настоящее время наиболее эффективным методом определения ММР является жидкостная хроматография (адсорбционная, гель-проникающая). Анализ полимера в отличие от всех других методов выполняется очень быстро, при этом получают значения M_n , M_w , M_z , показатель полидисперсности (рис. 2.3). Для определения РТФ линейных или разветвленных полимеров с регулярным чередованием функциональных групп используют высокоэффективную жидкостную хроматографию в критическом режиме разделения (на границе эксклюзионного и адсорбционного режимов, когда исчезает хроматографическое разделение по молекулярным массам, а на первый план выступает функциональная и топологическая неоднородность полимера).

Теорий, связывающих ММР и молекулярную массу полимера с его макроскопическими свойствами, пока не существует. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение влияют на механические свойства полимеров непосредственно или косвенно, определяя кристаллическую структуру, плотность, степень ориентации и т.п. Исследования зависимостей прочности при растяжении, удлинения при разрыве, прочности при изгибе полистирола, поли-



Номер пика	Время удерживания, с	Площадь пика
1	2,54	49,8
2	3,04	12,4
3	3,32	15,3
4	3,68	13,8
5	4,06	6,8
6	4,97	1,5

$M_n = 1150$;
 $M_w = 3421$;
 $M_z = 7432$;
 $n = 2,97$;
 n — показатель
 полидисперсности

Рис. 2.3. Жидкостная хроматограмма полиэфиризоциануратной основы лака для эмалирования проводов Элизван 155 и результаты расчета:

молекулярная масса компонентов уменьшается с увеличением времени удерживания, т.е. времени выхода максимального значения аналитического сигнала каждого компонента

этилена, полипропилена, поливинилхлорида, полиамида, производных целлюлозы и других полимеров показали, что прочность растет при увеличении молекулярной массы до определенной степени, а затем остается постоянной. Критические значения молекулярной массы вычисляют экспериментальным путем.

2.3. Свойства полимеров

2.3.1. Физические состояния полимеров. Тепловые переходы

Свойства полимеров зависят не только от химического состава и строения, но и от взаимного расположения макромолекул и их агрегатов, т.е. от физической (надмолекулярной) структуры вещества.

Структурные элементы имеют различные формы. Разнообразие форм обусловлено тем, что макромолекулы разных полимеров различаются строением, длиной, формой и степенью гибкости. Макромолекулы способны свертываться в клубки — глобулы, каждая из которых состоит из одной макромолекулы, или ориентироваться более или менее параллельно друг другу, образуя первичные простейшие структуры (пачки), являющиеся элементами более сложных надмолекулярных структур.

В зависимости от степени упорядоченности расположения макромолекул различают аморфное и кристаллическое состояния полимеров. Аморфное состояние низкомолекулярных веществ характеризуется хаотическим расположением молекул. Вследствие этого физические свойства аморфных веществ в отличие от кристаллических одинаковы по всем направлениям. Для высокомолекулярных соединений в аморфном состоянии упорядоченность соблюдается на относительно небольших расстояниях, соизмеримых с размером молекулы. В кристаллическом состоянии размер упорядоченности полимерных молекул превышает их размер в сотни и тысячи раз.

Кристаллическое состояние полимерных веществ характеризуется высокой степенью упорядоченности структуры. Существенное отличие кристаллического состояния от аморфного заключается в наличии в кристаллическом полимере строго определенного пространственного расположения цепей и одновременно составных звеньев макромолекул. Кристаллические области характеризуются определенными параметрами кристаллографической ячейки.

Известны следующие основные разновидности полимерных кристаллических структур: пластинчатые, фибриллярные и сферолитные. Пластинчатые кристаллические структуры представляют собой многослойную систему из плоских пластин, толщина которых относительно длины и ширины очень мала. Вследствие малой толщины макромолекулы в каждой пластине многократно сложены. Фибриллы, состоящие из выпрямленных цепей, имеют форму ленты или нити. Сферолиты — более сложные кристаллические структуры, построенные из пластинчатых или фибриллярных структур, растущих радиально с одинаковой скоростью из одного центра. В результате такого роста кристалл при-

нимает форму шара размером от десятых долей микрона до нескольких миллиметров (иногда до нескольких сантиметров).

Необходимым условием для кристаллизации полимеров является регулярность строения полимерной цепи. Если замещающие группы или атомы малы, то полимеры могут кристаллизоваться даже при их беспорядочном расположении (например, атомы F в поливинилфториде). При относительно большом объеме заместителей кристаллизация возможна тогда, когда они регулярно расположены в пространстве (стереорегулярные полимеры).

К числу кристаллизующихся полимеров относят полиэтилен, политетрафторэтилен, стереорегулярные полипропилен и полистирол, ряд полиамидов и сложных полиэфиров.

Аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, или пластического течения.

Полимеры в стеклообразном состоянии обладают прочностью твердых тел: при сжатии, растяжении, изгибе они деформируются незначительно. Это объясняется тем, что в стеклообразном состоянии молекулы связаны наиболее прочно и, как следствие, они наименее гибки. Чем ниже температура в области стеклообразного состояния, тем меньшее число звеньев обладает подвижностью, и при определенной температуре, называемой температурой хрупкости, стеклообразные полимеры разрушаются без деформации (или при малой деформации) подобно низкомолекулярным стеклам. Более хрупки стеклообразные полимеры глобулярного строения, так как они раскалываются по линии раздела глобулярных частиц.

Известны полимеры с высокой температурой стеклования. Так, полиметилметакрилат (органическое стекло) находится в стеклообразном состоянии до 110—120 °C, а полистирол — до 80—85 °C.

В определенном интервале температур полимеры переходят из стеклообразного состояния в высокоэластическое (и обратно). Средняя температура перехода называется температурой стеклования. В высокоэластическом состоянии полимеры под действием небольших усилий подвергаются значительным обратимым деформациям. Упругие деформации, характерные для такого состояния, называются высокоэластическими.

Высокоэластическое состояние обусловлено способностью длинных цепных молекул непрерывно изменять свою форму благодаря их большой гибкости. Если полимер растянут внешними силами, то после снятия усилий макромолекулы в результате теплового движения примут наиболее вероятные формы, вследствие чего первоначальные размеры материала восстанавливаются.

Полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур, называются эластомерами, или каучуками (например, температурная область высокоэластичности натурального каучука от -73 до 210 °C, кремнийорганического от -109 до 250 °C).

Высокоэластическая деформация сопровождается изменением положения звеньев и участков цепей, но при этом обязательным условием является отсут-

ствие поступательного перемещения самих макромолекул друг относительно друга. В противном случае материал обладал бы текучестью. Если нагревать полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, до определенной температуры, то силы сцепления, фиксирующие отдельные участки макромолекул, исчезают и молекулы получают возможность перемещаться друг относительно друга. Это соответствует вязкотекучему или состоянию пластического течения. Средняя температура, при которой осуществляется этот переход, соответствует температуре текучести. Материал в этом состоянии обладает пластическими, т.е. необратимыми, деформациями.

Переход аморфного полимера при нагревании из одного физического состояния в другое при постоянной нагрузке описывается графиком зависимости деформации от температуры (рис. 2.4), называемой термомеханической кривой.

Температурные пределы каждого физического состояния зависят от строения полимера, в частности от молекулярной массы. Полимеры с низкой молекулярной массой переходят из стеклообразного в вязкотекучее состояние, минуя область высокоэластичности (или интервал высокоэластичности у них очень мал). Полимеры с высокой молекулярной массой имеют высокую температуру текучести. С увеличением молекулярной массы температура текучести повышается, в результате чего повышается интервал высокоэластического состояния. Используя эту зависимость, можно термомеханическим методом определить молекулярные массы некоторых полимеров.

Известны полимеры, которые не достигают температуры текучести (она у них выше температуры разложения). Такие полимеры находятся только в двух (стеклообразном и высокоэластическом) или в одном (стеклообразном) состоянии. К материалам, находящимся только в стеклообразном или высокоэластическом состоянии, относятся отвержденные олигоэфиримидные пропиточные компаунды Элпласт 155, Элпласт 180 и Элпласт 220 ИД.

Кристаллические полимеры, как правило, содержат как кристаллическую, так и аморфную фазу. Поэтому их иногда называют частично-кристаллическими. Полностью закристаллизованные полимеры (монокристаллы) являются

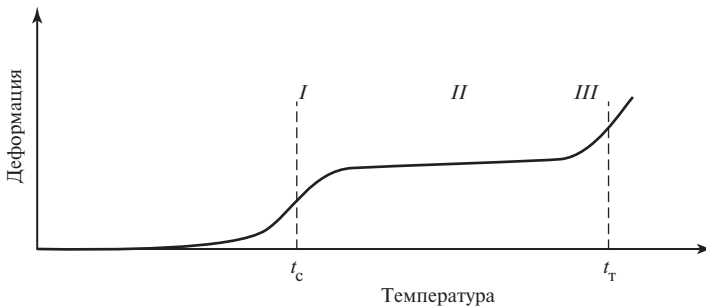


Рис. 2.4. Термомеханическая кривая полимеров:

I — область стеклообразного состояния; *II* — область высокоэластического состояния; *III* — область вязкотекучего состояния; t_c — температура стеклования; t_T — температура текучести

редким исключением. Свойства полимеров зависят от степени кристалличности — соотношения объемов кристаллической и аморфной фаз. Кристаллические полимеры по сравнению с аморфными обладают большей прочностью. Кристаллизация придает полимеру жесткость, но благодаря содержанию аморфной фазы в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии кристаллические полимеры эластичны.

Из кристаллического состояния полимеры в большинстве случаев переходят непосредственно в состояние текучести, причем этот переход совершается в меньшем температурном интервале, чем переход в вязкотекучее состояние аморфных полимеров.

Структура пространственных полимеров представляет собой единую пространственную сетку, образованную полимерными цепями, соединенными химическими связями в узловых точках. Структура полимера характеризуется длиной отрезка цепи (молекулярной массой), заключенного между узлами, частотой сетки, или числом поперечных связей, приходящихся на одну макромолекулу. Различают редкосетчатые и густосетчатые полимеры. Полимеры с частым расположением связей жестки и при всех условиях находятся в стеклообразном состоянии. Основное состояние редкосетчатых полимеров — высокоэластическое, хотя они могут находиться в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

2.3.2. Теплостойкость, термостойкость и нагревостойкость полимеров

Теплостойкость полимеров — способность не размягчаться (сохранять жесткость) при повышении температуры. На практике определяют наибольшую температуру, при которой под действием заданной нагрузки в регламентированных условиях испытаний деформация испытываемого образца не превышает некоторый заданный уровень. При этом температура, характеризующая теплостойкость, зависит от метода испытаний.

Наиболее распространенным методом определения теплостойкости является метод измерения по Мартенсу. Для этого консольно закрепленный образец подвергают действию изгибающего момента и фиксируют температуру, при которой образец отклоняется от первоначального положения на заданное расстояние.

По методу Вика груз вдавливают в торец цилиндрического образца и измеряют температуру, при которой достигается определенная глубина вдавливания. В методах Вика и Мартенса температура в ходе измерений повышается по линейному закону. Теплостойкость по Вику всегда выше, чем по Мартенсу, так как во втором случае выше усилия, вызывающие деформацию.

Для эластомеров (резин) под теплостойкостью понимают их способность сохранять высокоэластические свойства и прочность при повышении температуры. За меру теплостойкости в этих случаях принимают коэффициент теплостойкости — отношение значений некоторого показателя механических свойств при повышенной и нормальной температурах.

Термостойкость (термостабильность) — способность химических веществ и материалов сохранять неизменным химическое строение и физические свойства. Нагревание может вызывать в образце крекинг, пиролиз, окисление, деструкцию полимеров и другие процессы. Термостойкость зависит от природы вещества и определяется прочностью химических связей в нем (термодинамический аспект), механизмом и кинетикой термических реакций (кинетический аспект). На термостойкость могут оказывать влияние дефекты кристаллической структуры, наличие примесей, среда и т.п. Знание прочности химических связей, механизма и кинетики термохимических реакций позволяет прогнозировать термостойкость полимеров. Иногда для этого используют математические модели термических процессов или эмпирические зависимости скорости термохимических процессов от параметров системы, например температуры стеклования жестких неплавких ароматических полимеров.

Количественно термостойкость часто характеризуют максимальной температурой, при которой вещество химически не изменяется (или изменяется в допустимых пределах). Для сопоставления термостойкости полимеров часто используют данные термогравиметрии, в частности температуру начала потерь массы образца или температуру, при которой потери массы составляют определенную долю его исходной массы.

Иногда считают, что термостойкость адекватна продолжительности сохранения устойчивого состояния образца при определенной температуре, т.е. его сроку службы или времени жизни. В электротехнике принято характеризовать электроизоляционные материалы в соответствии с классом нагревостойкости (табл. 2.4).

В соответствии с рекомендациями МЭК нагревостойкость выше 180 °С указывают в градусах Цельсия с определенным шагом, например 200, 220 °С.

Для характеристики нагревостойкости эмалированных проводов используют термин температурный индекс — температуру, при которой прочностные и диэлектрические характеристики полимерного материала изменяются на 50 % за 20 тыс. ч эксплуатации. Эту величину находят экстраполяцией данных ускоренного изотермического старения. В качестве критериев термостарения выбирают два показателя, характеризующих механические и диэлектрические свойства изоляции, которые определяют после каждого временного цикла термостарения при трех значениях температуры, наименьшее из которых должно превышать на 30 °С ожидаемый температурный индекс. Значения температуры выбирают с разностью 10—20 °С в зависимости от продолжительности каждого цикла.

Таблица 2.4

Классы нагревостойкости электроизоляционных материалов

Показатель	Класс нагревостойкости						
	Y	A	E	B	F	H	C
Рабочая температура, °С	90	105	120	130	155	180	Более 180

В настоящее время этот принцип используется и для определения класса нагревостойкости других электроизоляционных материалов и систем изоляции.

Очевидно, что принцип определения класса нагревостойкости и температурного индекса (изотермические условия) существенно отличается от определения термостойкости методом термогравиметрии (температурный градиент). Поэтому понятия «нагревостойкость» и «температурный индекс» не адекватны понятию термостойкость. Однако метод термогравиметрии в некоторых случаях может быть использован для приближенной оценки нагревостойкости материалов путем определения термогравиметрического индекса (ТГИ). При этом необходимо использовать для сравнения стандартный материал с известной нагревостойкостью ТГИ_{ст} (рис. 2.5). На основании термогравиметрической кривой стандартного вещества рассчитывают константу прибора (K) при двух значениях потери массы (например, при 20 и 40 %). Термогравиметрический индекс (T) испытуемого материала рассчитывают по соответствующим точкам термогравиметрической кривой.

Другим способом оценки нагревостойкости является определение потери массы измеряемого и стандартного (с известной нагревостойкостью или ТГИ) материалов при трех температурах по аналогии с определением температурного индекса. Испытуемый материал соответствует классу нагревостойкости стандарта в том случае, если потеря массы при изотермическом старении испытуемого образца меньше или равна потере массы стандартного образца. Несмотря на длительность, этот метод дает более надежные результаты, чем определение термогравиметрического индекса.

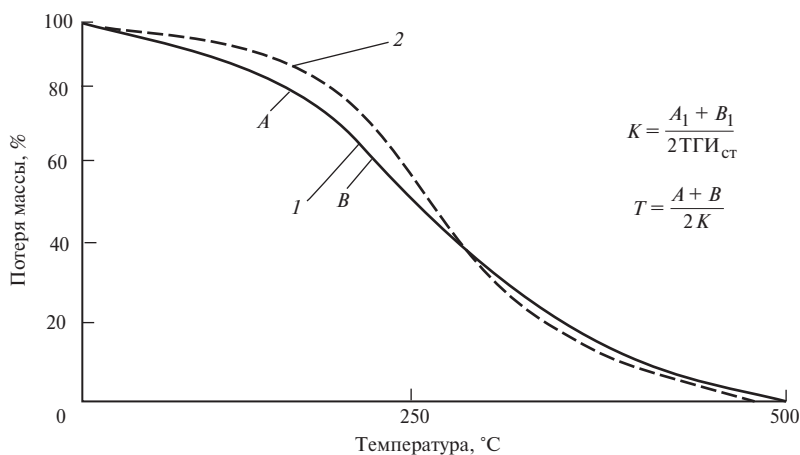


Рис. 2.5. Термогравиметрические кривые для расчета термогравиметрического индекса материалов:

1 — стандартное вещество; 2 — испытуемый материал; A, B, A_1, B_1 — температуры, соответствующие 20 и 40 %-ной потере массы стандартного (A, B) и испытуемого (A_1, B_1) веществ

2.3.3. Холодостойкость, химостойкость, влаго- (водо-) поглощаемость и влагопроницаемость

Холодостойкость изоляционных материалов во многих случаях, например для авиационного электро- и радиооборудования, линий электропередачи и связи, открытых подстанций и т.п., крайне важна для обеспечения их работоспособности при низких температурах. С одной стороны, при низких температурах электрические свойства электроизоляционных материалов улучшаются. С другой стороны, многие материалы, гибкие и эластичные в нормальных условиях, при низких температурах становятся хрупкими и жесткими, что может привести к нарушению изоляции электрических систем. Проверка стойкости электроизоляционных материалов и изделий из них к действию низких температур нередко проводится при одновременном воздействии вибраций. Так, пропиточный лак ПЭ-993ЭП сохраняет свои свойства при следующих испытаниях (a — амплитуда, g — ускорение свободного падения, n — величина ускорения, кратная величине g):

- циклическом воздействии температур $-60 \div 100$ °C (15 циклов);
- вибрирующих нагрузках $5 \div 500$ Гц, $a = 2,5$ мм, $n = 5 \div 10g$;
- ударных нагрузках $n = 12g$, $\tau = 15$ мс (10 тыс. ударов);
- воздействии линейных (центробежных) ускорений $n = 10g$;
- воздействии температуры -60 °C;
- влажности при температуре (40 ± 2) °C, относительной влажности 95—98 % в течение 10 сут.

Химическая стойкость (химостойкость) — это стойкость к разъеданию (коррозии) различными соприкасающимися веществами (газами, водой, кислотами, щелочами, органическими растворителями, маслами, солевыми растворами и т.п.). При определении химостойкости испытываемые образцы на длительное время помещают в условия, по возможности наиболее близкие к эксплуатационным или еще более жесткие. После выдержки определяют изменение внешнего вида образцов, их массы или других параметров.

Для масел и других изоляционных материалов важным показателем является кислотное число, характеризующее наличие свободных кислот. Эта величина отражает технологические особенности материала вызывать коррозию соприкасающихся с ним тел, например металлов. В трансформаторном масле высокое кислотное число является признаком плохой очистки при изготовлении или длительного срока хранения масла.

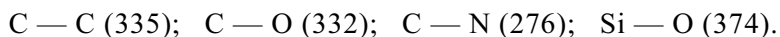
Влагопоглощаемость — равновесная влажность материала при нормальной температуре в воздухе, относительная влажность которого близка к 100 %. В ряде случаев электрическая изоляция эксплуатируется в контакте не только с воздухом, содержащим пары воды, но и с водой (изоляторы открытых установок, подвергающихся действию атмосферных осадков, изоляция электрических машин и аппаратов на кораблях, в погружных насосах и т.п.). В этих случаях определяют водопоглощаемость материалов.

Большое практическое значение имеет влагопроницаемость, т.е. способность материалов пропускать сквозь себя пары воды. Эта характеристика весьма важна для оценки качества материалов, применяемых для защитных покрытий (оболочки кабелей, компаундные заливки, лаковые и эмалевые покрытия).

2.3.4. Физико-механические и электрофизические свойства полимеров

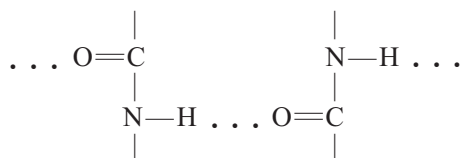
Наиболее важные физико-механические свойства полимеров в большой степени зависят от молекулярной массы. Достаточно высокая механическая прочность начинает проявляться только при $M > (5 \div 100)10^3$. Выше этих показателей значения физико-механических характеристик полимеров максимальны и практически не зависят от молекулярной массы. Поэтому во многих случаях существует некоторый интервал значений молекулярной массы полимера, соответствующий его оптимальным свойствам. Помимо молекулярной массы на физико-механические характеристики оказывают влияние молекулярная симметрия, структурная жесткость и межмолекулярные взаимодействия.

Прочность полимера зависит от сил взаимодействия между атомами и молекулами, т.е. от прочности химических связей в макромолекуле и межмолекулярных связей. Прочность химических связей характеризуется энергией связи. Энергия разрыва связи, кДж/моль, равна и противоположна ей по знаку, например:



Силу межмолекулярного взаимодействия характеризуют энергией когезии. Когезия — сцепление молекул (атомов, ионов) физического тела под действием сил притяжения. Это результат совокупного взаимодействия отдельных атомных групп, входящих в состав макромолекулы, и, хотя энергия когезии отдельных групп полимера значительно меньше, чем энергия химических связей, совокупная энергия когезии всех составных групп полимера может оказывать доминирующее влияние на прочностные свойства полимера.

Наименьшей энергией когезии обладают неполярные группы, например $-\text{CH}_2-$, связь между которыми ввиду неполярного характера определяется дисперсионным взаимодействием — притяжением мгновенных диполей, возникающих в результате изменения взаимного расположения зарядов в каждом атоме. Самую большую энергию когезии имеют группы, способные образовывать прочные водородные связи, например $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{CONH}-$. Водородная связь в полиамидах возникает между атомами водорода у атома азота одной линейной цепи и карбонильным кислородом другой цепи:



Вклад водородных связей в прочностные характеристики полимеров в ряде случаев настолько значителен, что позволяет получать материалы, прочность которых выше стали, например полиамид типа кевлар.

При получении композиционных материалов и тонких пленок полимеров на различных поверхностях (например, металлах) важное значение имеет адгезия полимера, т.е. его способность прочно удерживаться на поверхности подложки. При испытаниях клеящих составов на разрыв рассматривают два возможных варианта разрушения отвержденного полимера — по когезионному (разрушение внутренней части клеящего слоя) и по адгезионному (разрушение образца на границе клеящий слой — подложка) типам.

Свойства полимеров принято описывать деформационно-прочностными характеристиками. При этом исследуют поведение полимера при приложении к нему механического напряжения и определяют деформацию до момента разрушения образца. Полученные результаты обычно представляют в виде кривой зависимости напряжения от деформации (рис. 2.6).

Наиболее важные величины, характеризующие деформационно-прочностное поведение полимера, следующие:

- модуль упругости (или модуль эластичности для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии) — сопротивление деформации, которое определяется отношением напряжения, рассчитанного на исходное сечение образца, к обратимой деформации, отвечающей этому напряжению;
- прочность при растяжении — напряжение, необходимое для разрушения образца при его растяжении;
- относительное удлинение (при разрыве) — деформация в момент разрушения образца при его растяжении;
- эластическая деформация — эластичность, оцениваемая степенью обратимой деформации полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии.

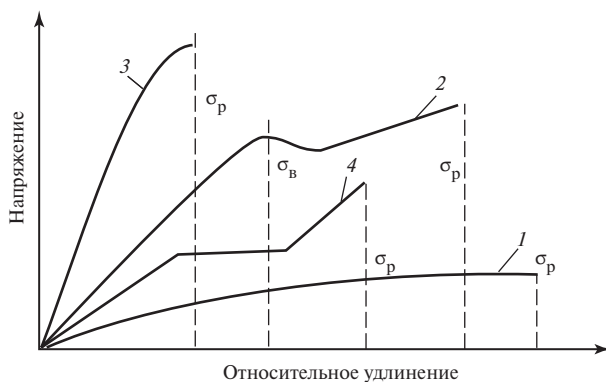


Рис. 2.6. Деформационно-прочностные характеристики основных полимерных материалов:

1 — эластомеры; 2 — гибкие пластмассы; 3 — жесткие пластмассы и волокна; 4 — кристаллические полимеры; σ_v — предел вынужденной эластичности (напряжение в момент образования «шейки»); σ_p — прочность при растяжении

При производстве полимерных электроизоляционных материалов используют специфические методы оценки деформационно-прочностных свойств. Так, для пропиточных составов часто прибегают к определению цементирующей способности отвержденных образцов на пучках медных проводов или на спиральных катушках из алюминиевого провода. Пучки проводов или спиральные катушки пропитывают пропиточным составом, сушат и затем испытывают на разрыв. За цементирующую способность принимают усилие разрыва образцов.

При производстве эмали-проводов эмалевую изоляцию испытывают на механическую прочность [истирание иглами диаметром 0,23 и (или) 0,4 мм]. Критерием механической прочности эмалевой изоляции является число ходов иглы, к которой приложено определенное усилие, до электрического контакта иглы с проводом.

Высокой прочностью и низким удлинением характеризуются полимеры с высокой степенью кристалличности, большим числом поперечных связей или высокой температурой стеклования. Наоборот, полимеры с низкой степенью кристалличности или сшивки и низкими температурами стеклования, как правило, имеют высокое удлинение и низкую механическую прочность. Аморфный полимер обычно теряет прочность при температуре выше температуры стеклования, а кристаллический — выше температуры плавления.

Основными электрофизическими характеристиками полимерных электроизоляционных материалов являются электрическая прочность, удельное объемное электрическое сопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное поверхностное сопротивление и некоторые другие. Эти характеристики полимеров в значительной степени определяются полярностью звеньев макромолекул, наличием остаточных функциональных групп и различными примесями и зависят от температуры, частоты и амплитуды внешнего электрического поля, а в ряде случаев от конструкции электродов и размеров образцов.

Электрическая прочность ($E_{\text{пр}}$) определяется напряжением, при котором происходит пробой диэлектрика в однородном электрическом поле ($U_{\text{пр}}$), и равна отношению $U_{\text{пр}}$ к толщине диэлектрика h . В большинстве случаев нет прямопропорциональной зависимости между $E_{\text{пр}}$ и $1/h$. Поэтому для определения электрической прочности применяют два основных способа подготовки образцов пропиточных составов: в виде тонкой пленки толщиной примерно 50 мкм на стальных или медных подложках для пропиточных лаков и в виде дисков диаметром 100 мм и толщиной 1 мм для компаундов. В первом случае электрическая прочность большинства пропиточных составов равняется 70—100 МВ/м, во втором — 20—30 МВ/м. Экспериментально установлено, что электрическая прочность 22—25 МВ/м, определяемая на дисках, примерно соответствует электрической прочности 90—120 МВ/м в тонких пленках. Унифицировать методы определения $E_{\text{пр}}$ пропиточных лаков и компаундов чрезвычайно трудно, поскольку в большинстве случаев практически невозможно получить равномерное покрытие на основе компаундов на металлических подложках. За рубежом электрическую прочность пропиточных лаков и компаундов определяют на пропитанных стеклотканях, однако методики подготовки образцов весьма сложны, а

результаты измерений плохо воспроизводимы из-за неоднородной толщины образцов.

С повышением температуры значение $E_{\text{пр}}$ большинства полимеров снижается особенно резко в области температуры стеклования для аморфных полимеров и температуры плавления для кристаллических. Поэтому для большинства электроизоляционных полимерных материалов $E_{\text{пр}}$ регламентируется при повышенных температурах. В ряде случаев определяют значение $E_{\text{пр}}$ после воздействия влаги, которая также может снижать электроизоляционные свойства материала.

Значение удельного объемного электрического сопротивления (ρ_V) определяется наличием в полимере носителей заряда (ионов, полярных групп) и их подвижностью. При внесении полимера в постоянное поле ρ_V увеличивается вследствие поляризационных процессов. После установления стационарной поляризации полимер характеризуется остаточным (т.е. не зависящим от времени) значением ρ_V , которое определяется количеством свободных носителей заряда в единице объема, строением полимера и температурой. Значения ρ_V , Ом · м, некоторых стеклообразных полимеров при 20 °С приведены ниже:

Эпоксидные смолы (отвержденные)	10^{14}
Политетрафторэтилен	10^{15}
Полиамиды	$10^9—10^{13}$
Поликарбонаты	$10^{14}—10^{15}$
Полиимиды	$10^{15}—10^{16}$
Полифениленоксид	10^{15}
Поливинилхлорид	$10^9—10^{14}$
Полиэтилен	$10^{15}—10^{16}$

В подавляющем большинстве случаев носителями зарядов в полимерах являются ионы. Кроме того, значение ρ_V существенно снижается при наличии примесей, особенно полярных (например, воды), и в условиях, облегчающих ионизацию молекул. Значение ρ_V экспоненциально уменьшается при увеличении температуры. Удельное объемное электрическое сопротивление и электрическую прочность определяют на одинаковых образцах.

В отличие от ρ_V , удельное поверхностное сопротивление ρ_S определяется наличием носителей заряда на поверхности полимера, главным образом адсорбированных проводящих примесей (например, воды). Значения ρ_S , Ом, некоторых полимеров при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 100 % приведены ниже:

Политетрафторэтилен	10^{12}
Полистирол	$10^{11}—10^{13}$
Полиэтилен	10^9

Значения $\operatorname{tg} \delta$ (в области релаксации дипольной поляризации) зависят от химического строения, в частности от молекулярной и надмолекулярной структур полимера, а также от ряда внешних факторов — гидростатического давления, степени ориентационной вытяжки (ведущей к анизотропии значений $\operatorname{tg} \delta$), присутствия низкомолекулярных примесей, влаги и т.п. Низкомолекулярные примеси и гетерогенные включения в полимерном образце (пузыри воздуха, пыль, частицы низко- и высокомолекулярных веществ) могут привести к увеличению значений (дополнительных максимумов) $\operatorname{tg} \delta$. Вне максимумов $\operatorname{tg} \delta$ уровень диэлектрических потерь не зависит или слабо зависит от частоты внешнего электрического поля и температуры. Вблизи и выше $t_{\text{ст}}$ возможен рост $\operatorname{tg} \delta$ при повышении температуры, что связано с увеличением ионной проводимости полимера. Значения $\operatorname{tg} \delta$ полярных полимеров определяются их строением и подвижностью макромолекул и в большой степени зависят от частоты и температуры. Повышенные значения $\operatorname{tg} \delta$ полярных полимеров ограничивают их применение при высоких частотах.

Полимеры также характеризуются значением их диэлектрической проницаемости. Относительная диэлектрическая проницаемость слабополярных полимеров обычно составляет 2,8—4,0; для полярных она изменяется от 4 до 20 в зависимости от строения полимера. Относительная диэлектрическая проницаемость полимеров уменьшается с повышением температуры. Однако этот показатель довольно редко используют в практике получения и применения электроизоляционных материалов.

2.3.5. Переработка полимеров. Термопласты, реактопласты и эластомеры

Полимерные материалы, применяемые в качестве диэлектриков, разделяют на термопласты, реактопласты и эластомеры. Отнесение полимеров к той или иной группе обусловлено способом их переработки и назначением изделия. Основные области применения наиболее распространенных полимеров в системах электрической изоляции приведены в табл. 2.5.

Термопласты получают на основе термопластичных полимеров. Термопластичные полимеры обратимо изменяют свои свойства при многократном изменении температуры. При повышении температуры они размягчаются или переходят в вязкотекучее состояние, не подвергаясь химическим изменениям, а при охлаждении затвердевают. Термопласты для электрической изоляции в основном перерабатываются экструзией или применяются в форме нитей, пленок, получаемых из расплавов. Некоторые термопласты, например полистирол (неударопрочный), полиамиды, полиэтилентерефталат, полиэтилен, фторопласты, можно использовать без введения каких-либо добавок.

К другим термопластам при получении электроизоляционных материалов добавляют вспомогательные материалы: пластификаторы, стабилизаторы и порообразователи. Пластификаторы повышают эластичность и снижают температуру стеклования полимера. Стабилизаторы замедляют процесс термоокисли-

Таблица 2.5

Основные области применения наиболее распространенных полимеров в электрической изоляции

Тип полимера	Электроизоляционный материал								
	Волокно, бумага, ткань	Пленка	Пластмассы		Эластомер	Композиционный материал	Клей	Лак и эмаль	Компакт-унд
			термо-пласт	реакто-пласт					
Полиэтилен	+	+	+	+	—	+	—	—	—
Полипропилен	+	+	+	+	—	+	—	—	—
Сополимеры этилена и пропилена	—	+	+	+	+	—	—	—	—
Сополимеры диенов	—	—	—	—	+	—	—	+	+
Полистирол и сополимеры стирола	—	+	+	+	+	+	—	+	+
Поливинилхлорид	—	+	+	+	+	—	—	+	—
Сополимеры винилхлорида	+	+	+	+	+	+	—	+	—
Поливинилиденхлорид и сополимеры	+	+	+	—	+	—	—	—	—
Поливинилфторид	—	+	—	—	—	—	—	—	—
Политетрафторэтилен	—	+	+	—	—	—	—	+	—
Полиакрилат	—	+	+	+	+	—	—	+	+
Полисилоксан	—	—	—	+	+	+	—	+	+
Эпоксидная смола	—	—	—	+	—	+	—	+	+
Полиэфир	+	+	+	+	—	+	—	+	+
Полиамид	+	+	+	+	—	+	—	—	—
Полиуретан	—	—	—	+	+	—	—	+	+
Полиимид, полиамидоимид и другие гетероциклопентные полимеры	—	+	—	+	—	+	—	+	+
Феноло- и аминокформальдегидные смолы	—	—	—	+	—	—	—	+	—
Полиацеталь	—	—	—	+	—	—	—	+	—
Производные целлюлозы	+	+	—	—	—	—	—	—	—
Поликарбонат	—	+	+	—	—	—	—	—	—

Примечание. Знак «плюс» — применяют; знак «минус» — не применяют.

тельного старения материала. Порообразователи, или вспенивающие агенты, вводятся в полимер для получения газонаполненных материалов (пенопластов). Например, пластифицированный поливинилхлорид (пластикат) используют для изоляции проводов и кабелей; стабилизированный полиэтилен предназначен для эксплуатации при повышенной температуре и воздействии света; пенополиэтилен используют для высокочастотной изоляции благодаря более низкой диэлектрической проницаемости по сравнению с монолитным полиэтиленом.

Реактопласты получают на основе термореактивных полимеров. Термореактивные полимеры переходят в твердое неплавкое состояние при нагревании или при комнатной температуре вследствие образования пространственной сетки (отверждения). Основной способ переработки реактопластов — формование, в большинстве случаев под давлением и при повышенной температуре, при которой материал приобретает требуемую текучесть. Реактопласты содержат наполнители, иногда пластификаторы и сшивающие агенты. Наполнители вводят в полимеры для улучшения их механических свойств, стойкости к воздействию различных сред, а также для снижения стоимости материала. Наполнители, упрочняющие полимер, называют активными.

По форме наполнители разделяют на порошковые и волокнистые, по химической природе — на органические (древесная мука) и неорганические (мел, тальк, каолин, молотая слюда, кварц). Материалы, содержащие молотую слюду и кварц, обладают повышенной нагрево- и влагостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами. Волокнистые наполнители состоят из естественных волокон, например хлопок, и неорганических волокон — асбест и стеклянное волокно. К волокнистым наполнителям относят ткани, получаемые из органических или стеклянных волокон (стеклоткани), и бумагу — листовые наполнители. Электроизоляционные наполненные материалы отличаются высокой нагревостойкостью. Волокнистые наполнители придают материалу более высокую прочность при ударных нагрузках, чем порошковые.

Пресс-материалы содержат порошки или волокна. Наибольшее распространение получили пресс-материалы на основе фенолоформальдегидных смол. Они различаются в зависимости от механических и диэлектрических свойств прессованного изделия и стойкости к тепловым воздействиям. Материалы с волокнистыми наполнителями в виде ткани или бумаги называются слоистыми пластиками.

К реактопластам относят большую группу полимерных материалов — компаундов, представляющих собой жидкие пропиточные или заливочные составы, отверждающиеся после пропитки или заливки вследствие протекания химических реакций. Компаунды не содержат растворители, которые необходимо удалять в процессе их переработки. Для отверждения компаундов на основе ненасыщенных олигомеров используют инициаторы полимеризации (органические перекиси) и ускорители (соли кобальта, третичные амины); компаунды на основе эпоксидных смол отверждают путем введения отвердителей — химических соединений, способных вступать в реакцию с эпоксидными группами и

образовывать полимеры. Некоторые компаунды содержат наполнители и пластификаторы. Компаунды на основе бромированных эпоксидных смол или содержащих в качестве наполнителей антипирены составляют отдельную группу трудногорючих или самозатухающих компаундов.

Пропиточные компаунды используют для пропитки обмоток электрических машин и аппаратов. Они имеют низкую вязкость, что обеспечивает их проникновение внутрь обмотки. Капельная или струйная пропитка обмоток небольших электрических машин осуществляется при атмосферном давлении с последующим отверждением пропитанного изделия в печи или путем нагрева обмоток электрическим током. Для пропитки обмоток больших электрических машин используют вакуум-нагнетательный метод пропитки.

Заливочные компаунды применяют для заполнения промежутков между деталями электрических элементов. Заливку компаундом или литье производят при атмосферном давлении в форму (кассету), в которую помещен электрический элемент. Полимерные заливочные компаунды могут отверждаться при повышенной (компаунды горячего отверждения) или комнатной (компаунды холодного отверждения) температуре. Во втором случае используют двухкомпонентные компаунды — компоненты смешивают непосредственно перед использованием ввиду ограниченного срока жизни совмещенного продукта.

Эластомеры, типичными представителями которых являются каучуки, в широком интервале температур находятся в высокоэластическом состоянии, что отличает их от других материалов. Эти материалы в смеси с вулканизирующими агентами и другими составными частями (ингредиентами) используют для получения резиновой изоляции. Резины, получаемые вулканизацией резиновых смесей, обладают высокими эластическими свойствами в широких температурных пределах. Основная область применения резиновой изоляции — электроизоляционные и защитные оболочки кабелей. Растворы каучуков в органических растворителях используют в качестве клеев при производстве композиционных материалов.

Отдельную группу электроизоляционных материалов составляют лаки, представляющие собой растворы пленкообразующих веществ (основа лака) в органических растворителях (летучая часть лака). После удаления растворителя образуется лаковая пленка или слой полимерной основы линейного или сетчатого строения. При образовании пленки полимера линейного строения происходит удаление растворителя, не сопровождающееся изменением химической природы пленкообразующих веществ: этот процесс протекает при относительно низкой или комнатной температуре. Образование пленки полимера пространственного строения сопровождается реакциями поликонденсации или полимеризации и протекает при высокой температуре. В зависимости от температурных условий пленкообразования электроизоляционные лаки разделяют на лаки холодной и горячей сушки.

По назначению лаки делят на пропиточные, покровные, клеящие, лаки для изоляции (эмалирования) проволоки и лаки для покрытия проводов. Пропиточ-

ные лаки применяют для пропитки обмоток электрических машин и аппаратов для их цементации, повышения влагостойкости, электрической и механической прочности. Покровные лаки служат для создания защитного покрытия, наносимого поверх пропитанных обмоток и других электрических деталей, для предохранения их от механических повреждений, атмосферных воздействий, попадания смазочных масел и различных загрязнений. Покровные лаки часто содержат пигменты. Клеящие лаки предназначены для склеивания различных материалов (пленок, бумаги, картона, слюды и т.п.).

Лаки (эмаль-лаки) для изоляции (эмалирования) проволоки служат для создания электрической изоляции проводов, применяемых для изготовления различного вида обмоток (катушек электромагнитов, реле, секций, электрических машин и др.). Эти провода называют эмалированными проводами, а изоляцию, покрывающую проволоку в виде тонкой лаковой пленки, — эмалевой. Выпускают эмалированные провода, различающиеся температурой эксплуатации, стойкостью к различным средам (трансформаторному маслу, холодильным агентам), технологическими свойствами (провода, обслуживаемые без удаления изоляции, склеиваемые провода). Свойства этих проводов обусловлены природой полимера, входящего в состав основы лака. В качестве основы лаков используют термореактивные (линейные или разветвленные) полимеры, переходящие в процессе пленкообразования при высокой температуре в пространственные.

Лаки для покрытия проводов содержат в качестве основы эфиры целлюлозы. Они применяются для защиты хлопчатобумажной или стекловолоконистой оплетки проводов от воздействия смазочных масел и бензина.

2.3.6. Синтез макромолекул. Функциональные группы мономеров, олигомеров и полимеров

Исходными соединениями для синтеза полимеров являются мономеры и олигомеры. Необходимым условием образования полимерной цепи является возможность каждой реакционноспособной молекулы взаимодействовать по крайней мере с двумя реакционными центрами. Синтез из низкомолекулярных соединений заключается в превращении молекул исходных соединений в макромолекулы полимера, в результате чего получают продукты с различной степенью полимеризации или поликонденсации. Степень полимеризации (поликонденсации) n непосредственно связана с молекулярной массой составного звена M_c :

$$M_{\text{полимера}} = nM_c.$$

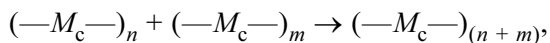
Существуют два основных метода синтеза полимеров из низкомолекулярных веществ: полимеризация и поликонденсация. Все остальные способы синтеза, например полиприсоединение, поликоординация, полирекомбинация и др., являются разновидностями этих двух методов.

Полимеризация — процесс образования макромолекул по цепному механизму путем последовательного присоединения n молекул мономера к актив-

ным центрам, находящимся на концах растущих цепей. Элементарный состав образующихся макромолекул (без учета концевых групп) не отличается от состава мономера. В реакцию полимеризации вступают мономеры, содержащие кратные связи $C\equiv C$, $C=O$, $C=C$, $C\equiv N$, $N=C=O$ и др. (ацетилен, винильные, акрильные, аллильные, дивинильные и подобные им ненасыщенные соединения, альдегиды, нитрилы, изоцианаты и т.п.) или способные раскрываться циклические группировки (оксиды олефинов, лактоны, лактамы, циклосилоксаны и др.). Полимеризацию дифункциональных мономеров (содержащих только одну кратную связь или цикл) называют линейной, полимеризацию трех и более функциональных мономеров — трехмерной (образуются соответственно линейные и сшитые полимеры).

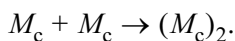
В зависимости от природы активного центра выделяют радикальную полимеризацию (активный центр — свободный радикал) и ионную полимеризацию (ион, ионная пара или поляризованная молекула). Важная разновидность полимеризации — стереоспецифическая полимеризация, при которой образуются полимеры с высокой степенью упорядоченности пространственного строения.

Поликонденсация — ступенчатый процесс образования макромолекул путем взаимодействия друг с другом реакционных центров всех реагентов системы. Общую схему поликонденсации можно записать в виде:



где $(-M_c-)_n$ и $(-M_c-)_m$ — олигомеры или макромолекулы, содержащие в своей цепи n или m мономерных остатков.

Первичным актом реакции поликонденсации является взаимодействие двух мономеров при $n = m = 1$:



Как уже отмечалось, процесс поликонденсации в большинстве случаев сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов (воды, аммиака, галогеноводородов, спирта и т.п.) в результате взаимодействия функциональных групп исходных соединений, поэтому для него характерно несовпадение элементарного состава мономеров и получаемых на их основе полимеров. Функциональная группа — это часть молекулы мономера (олигомера, полимера), определяющая его принадлежность к тому или иному классу соединений, имеющая характерную реакционную способность и определяющая поведение мономера в химических реакциях.

Функциональные группы играют ключевую роль в образовании полимера. В химии конденсационных полимеров нашли широкое применение спиртовые и фенольные гидроксильные группы ($-OH$), карбоксильные группы ($-COOH$), сложноэфирные группы ($-COOR$, где R — алкильный остаток), аминогруппы ($-NH_2$), изоцианатные группы ($-N=C=O$) и др.

Наиболее часто встречающиеся реакции при образовании конденсационных полимеров с участием гидроксильных групп показаны на рис. 2.7. В примерах

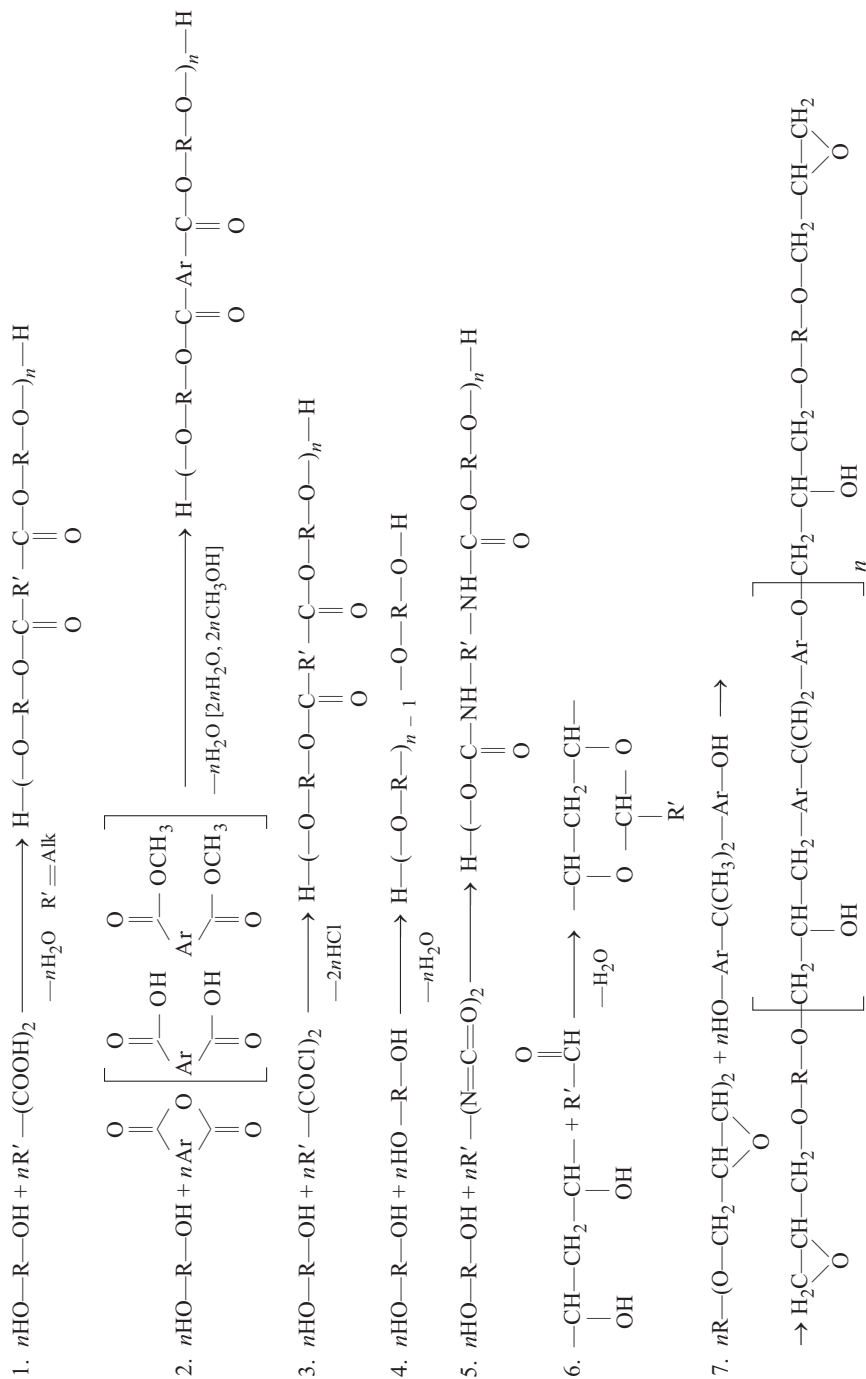


Рис. 2.7. Основные реакции гидроксильных групп при получении: спиртовых и фенольных поликонденсатов с участием

1 — алифатических сложных эфиров; 2 — ароматических сложных эфиров; 3 — ароматических и алифатических сложных эфиров; 4 — простых эфиров; 5 — полиуретанов; 6 — полиацеталей; 7 — высокомолекулярных эпоксидных смол

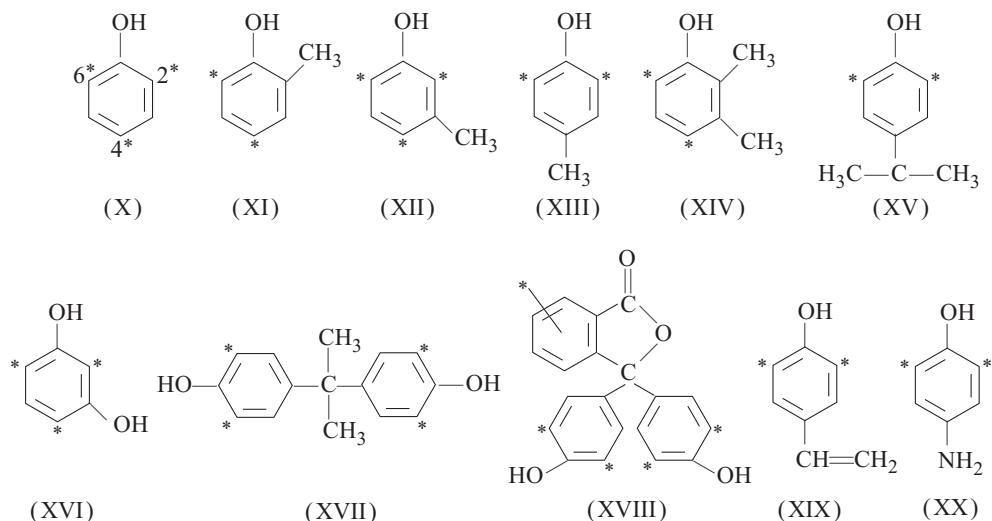
1—7 гидроксильные группы участвуют в образовании основной полимерной цепи. В примере 8 гидроксильная группа фенола не участвует в образовании полимера, однако ее присутствие в ароматическом цикле фенола определяет весь ход химической реакции, так как фенол, в отличие от бензола, который не содержит гидроксильную группу, хорошо растворяется в воде. Вода, в свою очередь, является средой, в которой протекает реакция конденсации фенола с формальдегидом. Образующийся полимер не растворяется в воде, поэтому его легко выделить из реакционной смеси путем удаления воды. Кроме того, гидроксильная группа ориентирует тип присоединения формальдегида к ароматическому циклу в зависимости от pH среды. На этом свойстве основаны методы получения фенолоформальдегидных смол резольного и новолачного типов.

Как видно из приведенных примеров, функциональные группы могут не только участвовать в образовании химических связей в полимере, но и существенно влиять на условия протекания химических реакций. Особую роль выполняют концевые функциональные группы полимеров и олигомеров. Во-первых, по содержанию концевых функциональных групп при условии строгой линейности полимера можно судить о степени конденсации полимера, поскольку молекулярная масса полимера пропорциональна произведению степени конденсации n на сумму элементарных масс атомов составного звена. Во-вторых, концевые функциональные группы полимеров, и особенно олигомеров, способны вступать в реакции, обеспечивающие дальнейший рост полимерной цепи или ее модифицирование другими реагентами.

2.4. Фенолоформальдегидные смолы

Фенолоформальдегидные смолы представляют собой жидкие или твердые олиго- и полимерные продукты поликонденсации фенолов с формальдегидом или его производными. Состав и структура смол определяются природой и соотношением исходных компонентов, а также условиями синтеза (среды, типа и количества катализатора, температурой и др.).

Исходными фенолами обычно служат собственно фенол (X) и его алифатические производные — алкилфенолы (крезолы (XI, XII, XIII), ксиленолы [шесть изомеров, например 2,3-ксиленол (XIV)], 4-*мет*-бутилфенол (XV) и т.д., имеющие два или три активных атома водорода в *о*- или *п*-положениях к гидроксильной группе. Иногда применяют также дигидроксibenзолы, в частности резорцин (XVI), бисфенолы (XVII) и фенолфталеины (XVIII), производные фенолов, содержащие ненасыщенные и другие реакционноспособные группы [винилфенолы (XIX), 4-аминофенол (XX) и др.], сложные фенолсодержащие смеси продуктов растительного происхождения (например, танины, продукты гидролиза лигнина), продукты пиролиза каменного угля и сланцев.

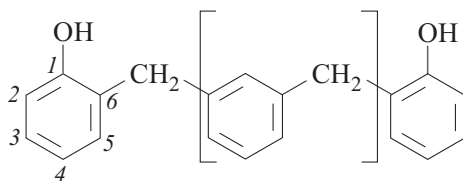


В формулах X—XX знаком * показаны реакционноспособные атомы углерода фенольного цикла.

Формальдегид вводят в реакцию чаще всего в виде водного раствора разной концентрации, стабилизированного метанолом (формалин), для предотвращения полимеризации. Реже используют соединения, выделяющие формальдегид при термическом разложении или при воздействии других реагентов, — гексаметиленetetрамин (уротропин), параформ-альдегид, триоксан, диоксолан. Продукты взаимодействия фенола и формальдегида называют фенолоформальдегидными смолами.

В зависимости от условий поликонденсации образуются резольные и новолачные смолы. В процессе переработки они отверждаются с образованием трехмерных полимеров.

Новолачные смолы получают поликонденсацией фенола с формальдегидом в присутствии кислот в водной среде при избытке фенола (обычно 7:6) с последующим удалением воды нагреванием. Реакционноспособными являются атомы углерода в положении 2 и 6 фенольного цикла. Структура новолака может быть представлена в виде:



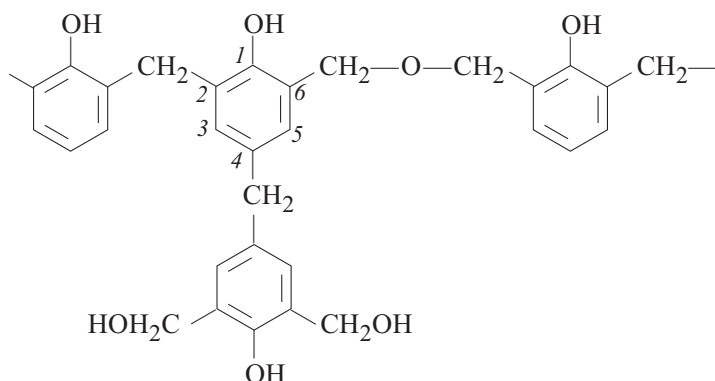
Новолаки представляют собой смесь олигомеров линейного строения с молекулярной массой от 200 до 1300 и относятся к группе термопластичных полимеров.

Новолачные олигомеры — твердые, хрупкие прозрачные продукты: плавятся при температуре 100—120 °С; растворяются в этиловом спирте, ацетоне и других органических растворителях;

сохраняют плавкость и растворимость при длительном хранении, а также при нагревании.

При применении в качестве катализаторов реакции поликонденсации хлористого цинка, уксусно-кислого цинка и некоторых оксидов металлов можно получить новолаки регулярной структуры. Новолаки отверждаются путем нагревания с гексаметилентетрамином (уротропином). Новолаки регулярной структуры отверждаются быстрее атактических. Новолачные смолы отверждаются значительно быстрее резольных, поэтому новолакам отдают предпочтение перед резолами в тех случаях, когда при переработке требуется высокая скорость отверждения. Новолаки под действием формальдегида или уротропина (10—15 %) можно перевести в резолы. Новолачные смолы в отсутствие влаги стабильны при хранении.

Резольные смолы получают поликонденсацией фенола с избытком формальдегида (6:7) в щелочной среде. В отличие от новолачных смол, реакционноспособными являются три атома углерода фенольного цикла (в положениях 6, 4 и 2). Резолы содержат свободные гидроксильные группы ($-\text{OH}$) и метиловольные группы ($-\text{CH}_2\text{OH}$) и могут быть описаны одной из возможных структур:



Резолы в отличие от новолаков характеризуются пространственной (трехмерной) структурой. Примерное содержание OH -групп в резолах составляет 20—22 %, $-\text{CH}_2\text{OH}$ — 15—18 %, свободного фенола — 12—14 %, свободного формальдегида — 0,3—2 %.

В резольных смолах даже при комнатной температуре продолжают протекать реакции поликонденсации, обуславливающие постепенное повышение молекулярной массы олигомеров. Поэтому при хранении твердых или жидких резольных смол их свойства постоянно меняются во времени, что может привести к образованию продуктов, непригодных к употреблению. Резольные смолы относятся к группе термореактивных полимеров. Из резолов действием фенолов можно получить новолаки.

Резольные смолы обычно отверждают нагреванием. Различают три стадии отверждения резолов: *A* (начальная, резол), *B* (промежуточная, резитол) и *C* (конечная, резит). На стадии *A* смола при нагревании плавится и пребывает в вязкотекучем состоянии (она полностью растворима в спиртах, кетонах и других органических растворителях). На стадии *B* смола переходит из вязкотекучего в высокоэластическое состояние (образующийся резитол растворяется лишь частично, но сильно набухает в органических растворителях). На стадии *C* образуется твердый резит, который при нагревании слегка размягчается (резит практически не растворяется).

Неотвержденные резольные и новолачные смолы характеризуются низкими электроизоляционными свойствами ввиду значительного содержания полярных (гидроксильных групп). По мере отверждения диэлектрические свойства смол повышаются (рис. 2.8), при этом из-за меньшей полярности крезоло по сравнению с фенолом диэлектрические свойства крезолоформальдегидных смол несколько выше, чем фенолоформальдегидных. Диэлектрические свойства смол существенно зависят от содержания свободного фенола (рис. 2.9).

Резиты обладают высокой механической прочностью и хорошими электроизоляционными характеристиками. Резиты стойки к воздействию большинства кислот, за исключением концентрированной H_2SO_4 и кислот-окислителей (например, азотной, хромовой). При длительном контакте с водой резиты слегка набухают. Резиты стойки к бензину, маслам, органическим растворителям. При воздействии водных растворов щелочей или кипящих фенолов резиты медленно растворяются и разлагаются.

Термодеструкция начинается при температуре 300 °С. Она сопровождается выделением продуктов пиролиза (гомологов бензола, фенола и др.). При более высоких температурах происходит обугливание и образование механически прочного кокса.

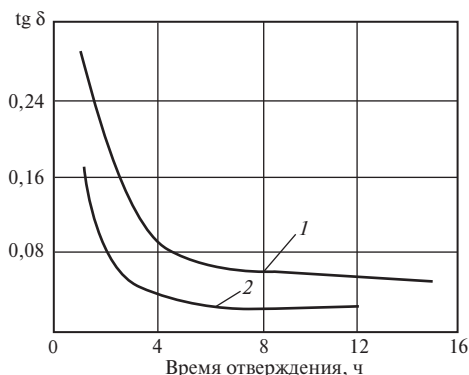


Рис. 2.8. Зависимость $\text{tg } \delta$ от времени отверждения при температуре 105 °С:

1 — фенолоформальдегидная смола; 2 — крезолоформальдегидная смола

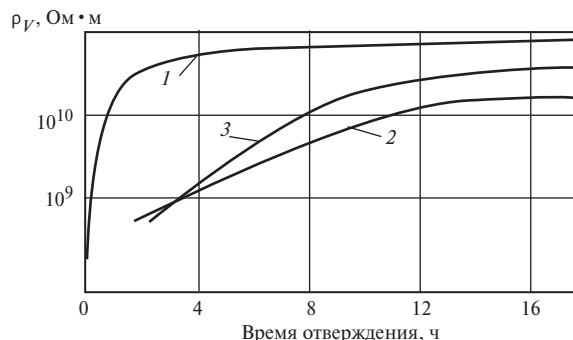


Рис. 2.9. Зависимость удельного объемного сопротивления резольной смолы от времени отверждения при температуре 105 °C:

1 — 12,45 % свободного фенола; 2 — 14,1 % свободного фенола; 3 — 16,5 % свободного фенола

Для направленного изменения свойств фенолоформальдегидных смол на различных стадиях их получения применяют химическую модификацию, т.е. вводят модифицирующие реакционноспособные добавки. Основным способом модифицирования смол является этерификация гидроксильных, фенольных или метилольных групп кислотами и их производными. Например, в результате этерификации новолачных смол эпихлоргидрином получают полифункциональные эпоксидные смолы, часто называемые эпоксиноволачными. Фенолоформальдегидные смолы этерифицируют также с помощью галогенпроизводных углеводов и хлорцианом.

Для повышения растворимости фенольных смол в неполярных углеводородах применяют этерификацию гидроксильных групп бутанолом, вводят в состав реакционной смеси канифоль и жирные кислоты, а также используют замещенные фенолы. Эти смолы совмещаются со связующими на основе растительных масел.

Мономерными модифицирующими добавками при синтезе фенолоформальдегидных смол служат амины и амиды, в первую очередь анилин, меламина, мочевины, капролактамы, дициандиамида, а также активные растворители, серо-, фосфор-, кремний- и борсодержащие мономеры и олигомеры. В качестве полимерных модифицирующих компонентов используют каучуки, поливинилацетат, полиамиды, поливинилхлорид и др. Для повышения термической устойчивости фенолоформальдегидных смол применяют специальные добавки или проводят термообработку при температуре 200—250 °C, в результате чего происходит дополнительное сшивание звеньев смолы. Данные феноло-, анилино-, мочевино- и меламинаформальдегидных полимеров представлены в табл. 2.6.

Фенолоформальдегидные смолы используют в качестве связующих и клеев в производстве композиционных материалов на основе древесины и бумаги, тканей и т.п., связующих литевых и прессовочных материалов конструкционного и функционального назначения (фенопласты), теплоизолирующих пенопластов, материалов на основе минеральной ваты, формовочных материалов для литейного производства, абразивных и фрикционных материалов, защитных и специальных покрытий, лаков, эмалей, заливочных и пропиточных соста-

Таблица 2.6

Данные феноло-, анилино-, мочевино- и меламиноформальдегидных полимеров

Показатель	Фенолформальдегидные смолы	Анилиноформальдегидные смолы	Мочевиноформальдегидные смолы	Меламиноформальдегидные смолы
Плотность, кг/м ³	1250—1300	1220—1250	1400—1500	1400—1550
Прочность при растяжении, МПа	49—56	60—70	56—92	56—92
Относительное удлинение, %	1,0—1,5	—	—	0,6—0,9
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	70—210	140—160	175—210	190—260
при статическом изгибе	84—120	85—140	70—112,5	70—112,5
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,5—3,0	2,0—4,0	0,6—0,68	0,5—0,75
ρ_V , Ом · м	$10^9—10^{10}$	$10^{12}—10^{13}$	$10^{10}—10^{11}$	$10^{10}—10^{11}$
$E_{пр}$, МВ/м	12—16	19—20	12—16	12—16
ϵ_r при 50 Гц	5,0—6,5	3,7—3,8	7,0—7,4	9,0—9,5
ϵ_r при 10^6 Гц	4,5—5,0	3,5—3,6	6,6—7,7	3,5—7,6
$\operatorname{tg} \delta$ при 50 Гц	0,06—0,1	0,002	0,03	0,045
$\operatorname{tg} \delta$ при 10^6 Гц	0,015—0,03	0,006—0,008	0,027—0,035	0,05
Дугостойкость	Плохая		Удовлетворительная	
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · °С)	0,126—0,252	0,084—0,252	0,294—0,42	0,294—0,42
Водопоглощение за 24 ч при температуре 20 °С, %	$(2,5 \div 6,0) 10^{-5}$	$(5 \div 6) 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Действие слабых кислот	Слабое		Стойки	
Действие слабых щелочей			Разрушаются	Стойки
Длительная рабочая температура, °С	120	82—88	76	100

вов, наполнителей для полимерных материалов, углерод-углеродных композиционных материалов, ионообменных смол, светочувствительных материалов (фоторезистов). Фенолоформальдегидные смолы используют в качестве вулканизирующих и упрочняющих добавок в каучуках и резинах, стабилизаторов полимерных материалов.

В производстве слоистых пластиков (гетинакса, текстолита) применяют бесспиртовые фенолоформальдегидные смолы, которыми пропитывают волокнистую основу слоистого пластика (бумагу или ткань). Листы бумаги или ткани, пропитанные раствором смолы, собирают в пакеты и прессуют на гидравлическом прессе при температуре 160 °С и давлении 8—10 МПа. Для производства стеклотекстолитов используют совмещенные лаки на основе фенолоформальдегидных и эпоксидных смол.

2.5. Полиэфиры

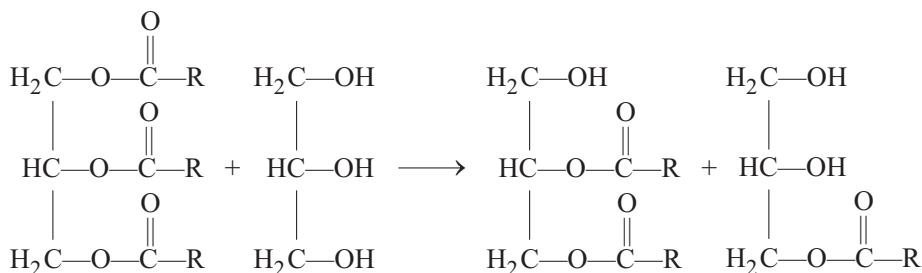
Сложные полиэфиры — гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся группы —COO—. Этот тип полимеров получают конденсацией многоатомных спиртов и многоосновных кислот. Из кислот для синтеза чаще других применяются: *о*-фталевая (в виде ангидрида), изофталевая, терефталевая (чаще в виде диметилового эфира), адипиновая, себациновая, малеиновая (в виде ангидрида), фумаровая (*транс*-изомер малеиновой кислоты), тримеллитовая (в виде ангидрида тримеллитовой кислоты) и др. Из многоатомных спиртов используют этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, глицерин, этриол, пентаэритрит.

Сложные полиэфиры имеют хорошие электроизоляционные и механические свойства, стойки к влиянию атмосферы, масел и бензина. Однако эти полимеры поглощают влагу; их электрические характеристики зависят от температуры. Некоторые типы полиэфиров склонны к растрескиванию и охрупчиванию в процессе старения. Эти недостатки обусловлены наличием в структуре полимера полярных сложноэфирных групп. Для устранения недостатков сложные полиэфиры часто подвергают модификации, которую осуществляют с использованием монокарбоновых жирных кислот (алкидных смол), диизоцианатов (полиэфируретанов), карбоксил- и гидроксилсодержащих соединений, включающих гетероциклы — имиды (полиэфиримиды), изоцианураты (полиэфиризоцианураты), эпоксиды (полиэфирэпоксиды), амиды (полиэфирамиды) и т.п.

Среди немодифицированных сложных полиэфиров в электроизоляционной технике наибольшее распространение получили глифталевые смолы (олигомеры на основе глицерина и *о*-фталевой кислоты), растворы которых используют при изготовлении миканитов и микафолия; полиэфиры на основе терефталевой кислоты, этиленгликоля и глицерина, применяемые в качестве основы эмаль-лаков (например, ПЭ-943); ненасыщенные полиэфиры для изготовления пропиточных составов без растворителей, некоторые виды полиэфиров, используемые в производстве слюдяных материалов (например, смола ТФП-18).

Алкидные смолы представляют собой продукты взаимодействия многоосновных кислот, многоатомных спиртов и одноосновных жирных кислот. Последние вводят в реакцию в виде индивидуальных соединений или в составе растительных масел. Наиболее широко распространены алкиды на основе фталевых кислот и глицерина (глифталевые алкиды) или пентаэритрита (пентафталевые алкиды). Модификация алкидов жирными кислотами производится для улучшения их свойств. Такая модификация повышает растворимость полимеров в малотоксичных углеводородах (например, в уайт-спирите), увеличивает эластичность и адгезионную прочность полиэфирных связующих, снижает их влаго- и водопоглощение.

Синтез модифицированных глифталевых смол осуществляют двумя способами. Первый способ основан на использовании нерасщепленных растительных масел, которые при нагревании с глицерином (190—250 °С) подвергаются переэтерификации с образованием смеси моно- и диглицеридов:



где R — углеводородный радикал жирной кислоты (стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой и т.д.).

Моно- и диглицериды на второй стадии синтеза при взаимодействии с фталевым ангидридом (кислотой) по гидроксильным группам образуют сложноэфирные полимеры линейного и сетчатого строения соответственно. Реакция в блоке протекает при температуре 245—250 °С, синтез останавливают по достижении определенной вязкости раствора полимера в органическом растворителе.

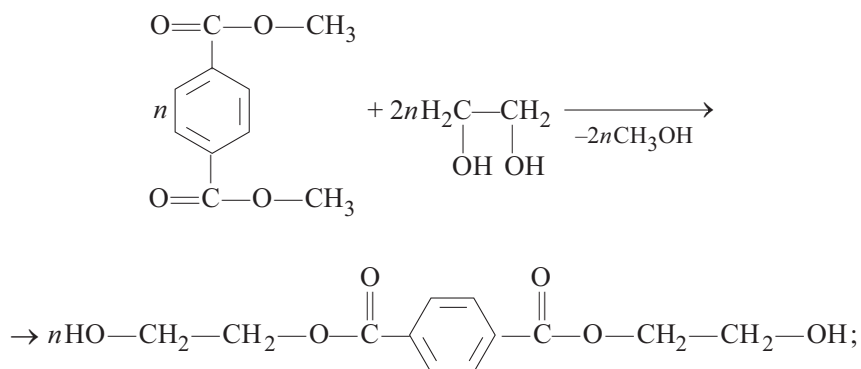
Второй способ основан на модифицировании, которое проводят этерификацией глицерина свободными жирными кислотами. Синтез осуществляют в одну стадию, загружая в реактор глицерин, фталевый ангидрид, жирные кислоты, и выдерживают реакционную смесь при температуре 245—250 °С до получения требуемой вязкости раствора смолы в органическом растворителе. Температуру синтеза можно существенно снизить при использовании азеотропных (нераздельно кипящих) агентов для отгона воды (например, ксилола), которые отгоняются вместе с водой при более низкой температуре и после конденсации паров разделяются на водную и органическую фазы. Органическая фаза непрерывно возвращается в реактор, и цикл повторяется. Алкидные смолы, произведенные азеотропным методом, менее окрашены и получаются с большим выходом из-за меньших потерь фталевого ангидрида.

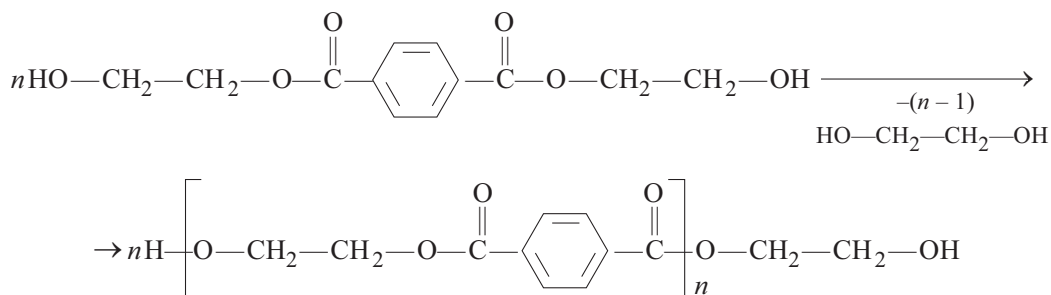
Свойства модифицированных глифталевых смол зависят от содержания введенных жирных кислот. Смолы, содержащие большое количество жирных кислот, называют жирными, смолы с малым содержанием остатков жирных кислот — тощими. В зависимости от содержания жирных кислот для растворения алкидных смол используют различные соотношения ароматических и алифатических углеводов: тощие алкиды преимущественно растворяются в ароматических углеводородах, жирные — в алифатических.

Сушка алкидных смол осуществляется за счет окислительной полимеризации жирных кислот непереломного ряда растительных масел (например, линолевой и линоленовой кислот), которые присутствуют в высыхающих и полувысыхающих маслах (тунговом, льняном и т.п.). Для ускорения сушки применяют ускорители — сиккативы (соли органических кислот кобальта, марганца, свинца и др.). Для повышения электрических и механических свойств, а также просыхания в толстых слоях алкидные смолы применяют в сочетании с меламинаформальдегидными и феноло(крезола)формальдегидными смолами, которые для повышения растворимости в углеводородах частично этерифицируют спиртами, в частности бутанолом. Длительная рабочая температура высыхающих алкидов не превышает 105 °С, однако при модификации другими пленкообразующими она может быть увеличена до 130 °С (например, электроизоляционные пропиточные лаки МЛ-92 и ФЛ-98).

Лаки на основе модифицированных глифталевых смол используют для пропитки обмоток электрических машин, в том числе тяговых и крановых двигателей, обмоток трансформаторов и других аппаратов, работающих в среде нефтяных масел. Глифталевые смолы применяют для изготовления электроизоляционных эмалей. В кабельной промышленности глифталевые лаки используют для подклеивания и пропитки стекловолнистой изоляции. Благодаря глифталевому связующему стекловолнистая изоляция обмоточных проводов приобретает значительную механическую и повышенную электрическую прочность.

Полиэтилентерефталат — наиболее широко используемый сложный полиэфир, получаемый перэтерификацией диметилтерефталата этиленгликолем в присутствии катализаторов и последующей конденсацией образующихся гидроксифиров:





Свойства полимера в значительной степени зависят от его молекулярной массы, определяемой условиями получения. С увеличением молекулярной массы повышаются механическая прочность, относительное удлинение, способность к ориентации вытяжкой. Заметно стабилизируются электрические характеристики в зависимости от температуры. Поскольку полиэтилентерефталат преимущественно используется для производства пленок и волокон, молекулярная масса полимера является самой существенной характеристикой, определяющей его эксплуатационные свойства. Для повышения механических характеристик пленки и волокна ориентируют вытяжкой.

Полиэтилентерефталат весьма устойчив к термической и термоокислительной деструкции, однако из-за изменения надмолекулярной структуры при повышенных температурах (образование сферолитов), склонности к структурированию и гидролизу сложноэфирных фрагментов в присутствии воды он теряет эластичность и становится хрупким в процессе длительной эксплуатации при температуре выше 140 °С. Аналогично ведут себя пленки из полиэтилентерефталата при воздействии щелочей, аммиака, а также некоторых органических кислот и их ангидридов, выделяющихся при отверждении ряда полиэфирных смол и лаков.

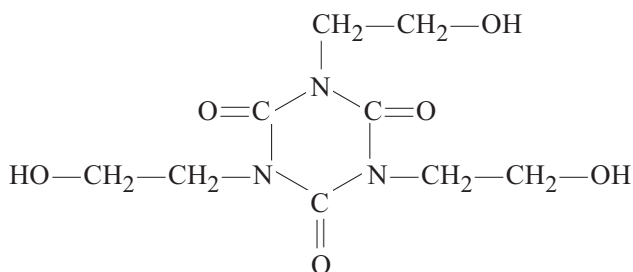
В электроизоляционной технике полиэтилентерефталат используют в виде пленок, волокон и синтетической бумаги. Полиэтилентерефталатные пленки применяют в производстве конденсаторов, в качестве пазовой изоляции электрических машин, при производстве стеклослюдинитовых лент. Такие пленки очень прочны: разрушающее напряжение при растяжении составляет 140—290 МПа, что в 2,5 раза выше разрушающего напряжения пленок из ацетата целлюлозы и в 10 раз — полиэтилена. Они имеют высокую электрическую прочность (100 МВ/м) и повышенную нагревостойкость (допустимая длительная рабочая температура примерно 120—130 °С). Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц равен 0,002—0,005, диэлектрическая проницаемость 3—3,5. Нити используют для изоляции тонких проводов и при изготовлении профильных пластиков методом пултрузии. Синтетическую бумагу используют в производстве слоистых пластиков, например лавсанового гетинакса.

Термореактивные полимеры на основе терефталевой кислоты в различных модификациях представляют собой электрическую изоляцию класса нагревостойкости F и выше. В частности, это алкиды, модифицированные имидными циклами

(лак ПЭ-9153М), синтетические полиэфиры, отверждаемые меламиноформальдегидной смолой (лак ПЭ-993ЭП), которые применяют для пропитки обмоток электрических машин в системах изоляции класса нагревостойкости F (155 °С).

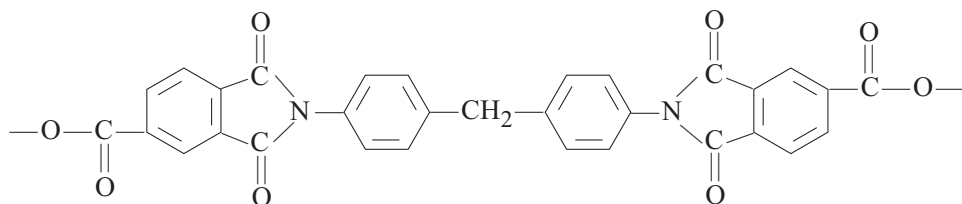
Для эмалирования проводов с температурным индексом (ТИ) 130 °С (типа ПЭТВ) широко используют лаки, получаемые конденсацией диметилтерефталата с глицерином и этиленгликолем (например, лаки ПЭ-943 и Элизван 130). Для получения этих лаков применяется полимерная основа, синтезируемая при температуре 160—165 °С путем постепенного прибавления диметилтерефталата к смеси глицерина и гликоля в присутствии катализатора переэтерификации. Реакция сопровождается выделением метилового спирта при постепенном повышении температуры реакционной смеси до 210 °С. Полученный полимер растворяют в смеси крезолов и ксиленолов с добавлением сольвента и катализатора полипереэтерификации. В лак Элизван 130 дополнительно вводят добавки, стабилизирующие вязкость и снижающие межфазное натяжение на границе лак — медь, а также термостабилизаторы. Применение последних способствует повышению стойкости проводов к тепловому удару (изоляционный слой, находящийся в напряженном состоянии при повышенной температуре, способен к расстрекиванию).

Для повышения термостойкости эмаливой изоляции полиэфиры модифицируют азотсодержащими гетероциклами — изоциануратами и имидами. Так, в лаке Элизван 155 различных модификаций роль гликолей выполняет *трис*-гидроксиэтилизоцианурат:



Этот гетероцикл, входящий в структуру полимера, придает последнему повышенную термостойкость. Поэтому лаки, содержащие такие полимеры, могут использоваться для изготовления эмалированных проводов с ТИ 155 °С.

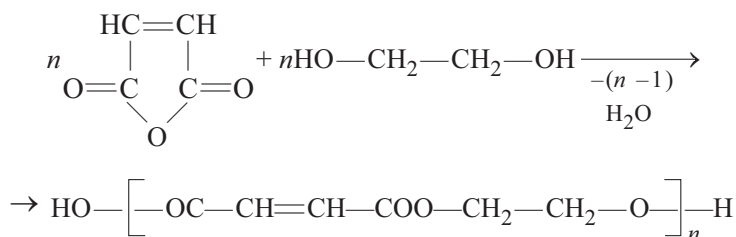
Другим способом повышения нагревостойкости является введение в структуру полимера имидных циклов, например, на основе тримеллитового ангидрида и диаминодифенилметана (лак ПЛ-955):



Этот олигомер представляет собой дикарбоновую кислоту, которая при взаимодействии с гликолями образует гетероцепной полиэфир. Сочетание *трис*-гидроксиэтилизоцианурата и имидосодержащих олигомеров в полиэфирах позволяет получать лаки для эмалирования проводов с ТИ 180 °С (например, лак Элизван 180 Ф).

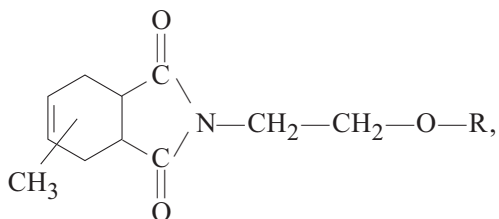
Ненасыщенные полиэфиры составляют группу олигомеров, содержащих непредельные связи и отверждаемых по радикальному механизму. Эти олигомеры разбавляют реакционноспособными растворителями (стиролом, винилтолуолом, олигоэфиракрилатами и др.), которые при радикальной полимеризации способны сополимеризоваться с олигомерной основой. В результате жидкий раствор олигоэфира переходит в твердое состояние без выделения летучих продуктов.

В качестве ненасыщенного компонента олигоэфира используют малеиновый ангидрид или фумаровую кислоту (стереоизомер малеиновой кислоты). Образование простейшего ненасыщенного полиэфира может быть представлено следующей схемой:



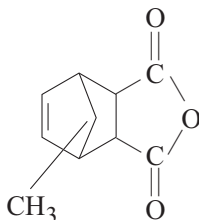
Число двойных связей соответствует числу молекул непредельной кислоты (ангидрида), участвующей в образовании полиэфира. Для повышения эластичности в состав полиэфиров вводят насыщенные кислоты.

Немодифицированные полиэфиры применяют в качестве заливочных компаундов, когда длительная рабочая температура не превышает 100 °С. Для повышения термостойкости ненасыщенные полиэфирные смолы модифицируют имидными и изоциануратными циклами. Так, в пропиточном компаунде Элпласт 155 ИД в качестве концевых присутствуют имидные циклы:



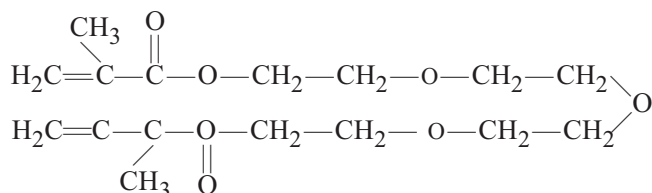
где R — основная цепь полиэфира.

Наличие имидных групп позволяет использовать компаунд в системах изоляции, длительно эксплуатирующихся при температуре 155 °С. Введение в структуру полиэфира *трис*-гидроксиэтилизоцианурата позволило повысить нагревостойкость модифицированного полиэфира до 180 °С. Температурный индекс такого полимера составляет 197 °С (компаунд Элпласт 180 ИД). Более высокую нагревостойкость (выше 200 °С) обеспечивает использование ангидридов норборненового типа при получении концевых имидных циклов (компаунд Элпласт 220 ИД):



Отверждение компаундов проводят при нагревании в присутствии перекисных инициаторов отверждения и ускорителей. В отличие от пропиточных лаков, компаунды не содержат летучие растворители, имеют высокую скорость отверждения, пропитка обмоток осуществляется за один цикл (для пропиточных лаков 2—3 цикла). Отвержденные компаунды характеризуются высокой цементирующей способностью и по этому показателю уступают только эпоксидным компаундам ангидридного отверждения. Из-за наличия остаточного количества карбоксильных групп (кислотное число компаунда 15—20 мг КОН/1 г) компаунд Элпласт 155 ИД можно использовать для пропитки обмоток только электрических машин низкого напряжения. Компаунды Элпласт 180 ИД и Элпласт 220 ИД применяют в системах высокого напряжения, так как в их составе присутствуют компоненты, которые в процессе отверждения реагируют с остаточными карбоксильными группами. При этом изменение $\tan \delta$ при повышении температуры не столь значительно, как для эпоксидных компаундов.

Для растворения полиэфирной основы компаундов применяют олигоэфир-акрилаты, представляющие собой продукты этерификации многоатомных спиртов метакриловой кислотой, например диметакриловый эфир триэтиленгликоля ТГМ-3:



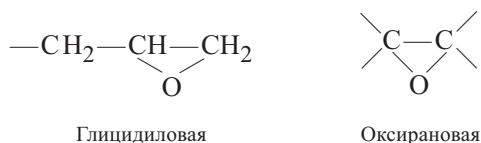
Для производства компаундов применяют и другие олигоэфиракрилаты. Выбор типа олигоэфиракрилата определяется вязкостью компаунда, раствори-

мостью полиэфирной основы в нем, нагревостойкостью отвержденной системы, ее физико-механическими и электрическими характеристиками.

Компаунды на основе модифицированных полиэфиров применяют для пропитки обмоток статоров, роторов и якорей электрических машин, катушек, трансформаторов. Они нагревостойки и обладают высокой цементирующей способностью. В некоторых случаях компаунды могут применяться в качестве заливочных, при этом подбирают соответствующие наполнители.

2.6. Эпоксидные смолы и полимеры на их основе

Эпоксидные смолы — олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных групп, которые могут существовать в виде глицидиловых или оксирановых групп:

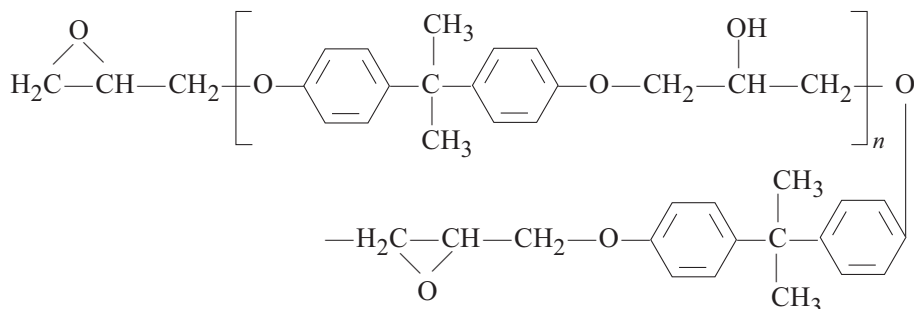


Глицидиловые группы чаще всего находятся на концах олигомерных цепей, оксирановые — в алифатических циклах или цепях.

Эпоксидные смолы получают двумя способами:

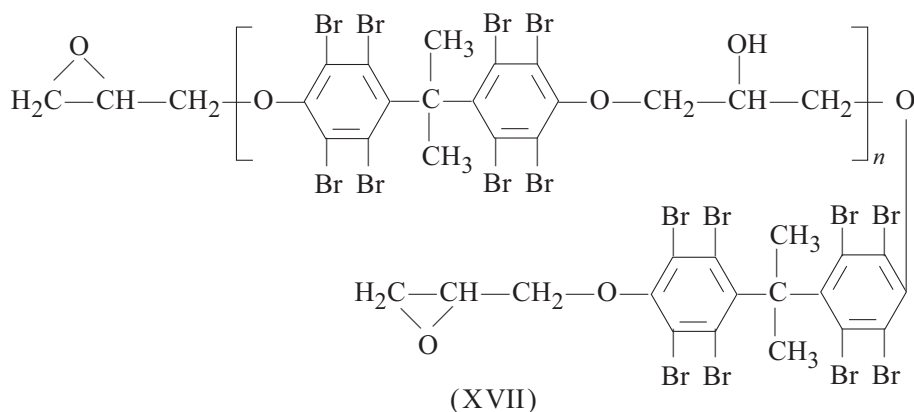
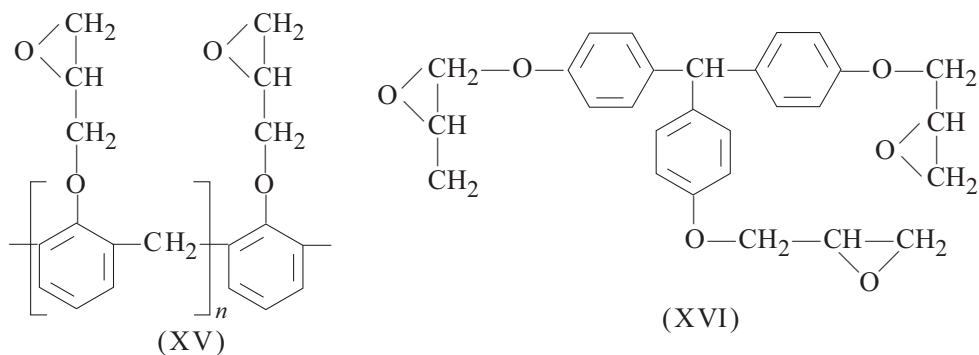
- взаимодействием эпихлоргидрина в присутствии щелочей с двух- или многоатомными фенолами (дифенилпропаном, резорцином, фенолфталеином), низкомолекулярными фенолоформальдегидными новолачными смолами, многоатомными спиртами, дикарбоновыми кислотами, ароматическими диаминными, аминифенолами и другими соединениями, содержащими подвижные атомы водорода;
- прямым эпоксидированием ненасыщенных соединений надкислотами (надкусусной, надбензойной, мононадфталевой).

Первым способом получают диэпоксидные олигомеры на основе дифенилпропана, которые называют эпоксидно-диановыми смолами:



К этому типу относятся промышленно выпускаемые марки эпоксидных смол ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-8, Э-40, Э-41 и др.

Для производства электроизоляционных материалов в основном применяют эпоксидиановые смолы. В ряде случаев для получения материалов с улучшенными свойствами используют эпоксисоволачные (XV) и эпокситрифенольные (XVI) смолы, для получения негорючих материалов применяют бромированные эпоксидиановые смолы (XVII):



Вторым способом получают циклоалифатические и алифатические моно-, ди- и полиэпоксидные соединения, а также эпоксидированные растительные масла.

Важное практическое значение имеют модифицированные эпоксидные смолы, получаемые путем взаимодействия немодифицированных эпоксидных смол с реакционноспособными модификаторами, например продукты взаимодействия олигоэфира с эпоксидиановой и эпоксисоволачной смолами соответственно, эпоксидиановые смолы, модифицированные этилсиликатом-32, сплавы эпоксидиановой и эпоксисоволачной смол с эпоксиимидом соответственно, сочетание эпоксидиановой смолы с фенолоформальдегидными смолами и др.

Неотвержденные эпоксидные смолы представляют собой вязкие жидкости или низкоплавкие продукты, которые растворяются во многих органических

растворителях (ацетоне, толуоле, хлорированных углеводородах и т.п.), не растворимы в воде, бензине, ограниченно растворимы в спиртах.

Механизм отверждения ди- и полифункциональных эпоксидных смол заключается во взаимодействии их функциональных групп (эпоксидных и гидроксильных) с реакционноспособными группами отвердителя или между собой (гомополиконденсация). Эпоксидные смолы отверждаются без выделения побочных продуктов, поэтому изделия из них имеют минимальную усадку (0,3—2 %) и могут быть использованы для отверждения в толстых слоях.

В качестве отвердителей применяют:

- ди- и полифункциональные алифатические и ароматические амины, низкомолекулярные полиамиды и различные производные аминов, допускающих отверждение при комнатной температуре. Для завершения отверждения и получения оптимальных свойств необходимо воздействие температуры 60—150 °С в течение 4—10 ч в зависимости от вида и количества отвердителя эпоксидной смолы и массы изделия;
- кислоты и их производные — ангидриды ди- и поликарбоновых кислот. Отверждение происходит при температуре 120—200 °С за время от нескольких часов до нескольких суток;
- полиэфирные, феноло-, анилино- и резорциноформальдегидные олигомеры;
- комплексные соединения трехфтористого бора и различных аминов.

Реакции отверждения протекают по эпоксидным группам. При этом существуют некоторые особенности при отверждении ангидридами кислот и по реакции гомоконденсации эпоксидной смолы. Так, ангидрид дикарбоновой кислоты вначале реагирует со вторичной гидроксильной группой эпоксидной смолы, образуя эфирокислоту, карбоксильная группа которой взаимодействует с эпоксидной группой. При этом образуется новая вторичная гидроксильная группа, которая, в свою очередь, взаимодействует с очередной молекулой ангидрида, и цикл повторяется. В отличие от всех других реакций отверждения, в данном случае в полимере практически отсутствуют свободные гидроксильные группы. Поэтому такие полимеры имеют низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь и могут быть использованы для изоляции систем высокого напряжения.

Гомоконденсация основана на реакции вторичных гидроксидов с эпоксидными группами, поэтому в гомополимере, как и в полимере ангидридного отверждения, содержание вторичных гидроксильных групп минимально.

Таким образом, тип отвердителя и его количество оказывают существенное влияние на условия отверждения, электрические и физико-механические свойства и нагревостойкость отвержденных эпоксидных смол (табл. 2.7). Значительное влияние на свойства оказывает режим отверждения.

Использование ангидрида тримеллитовой кислоты и диангидрида пиромеллитовой кислоты позволяет повысить температуру тепловой деформации эпоксидных полимеров до 205—260 °С.

Таблица 2.7

Влияние типа отвердителя на свойства эпоксидных полимеров

Отвердитель	Способ отверждения	Теплостойкость по Мартенсу, °С	Рабочая температура, °С
Алифатические полиамины	Холодное	60—100	90—100
Алифатические полиаминоамиды	Небольшой нагрев	50—70	85
Ароматические диамины	Горячее	140—180	120—130
Ангидриды дикарбоновых кислот		100—180	120—155

Применение в качестве отверждающих агентов комплекса трехфтористого бора с аминами и некоторых производных имидазола дает возможность получать композиции с большим «сроком жизни» при комнатной температуре и в то же время с большой скоростью отверждения при повышенной температуре. Такие композиции имеют высокие электрические и механические характеристики после отверждения. Для снижения продолжительности отверждения в эпоксидные композиции часто вводят ускорители отверждения, в качестве которых применяют третичные амины в количестве от 0,1 до 2 %.

При переработке эпоксидных смол для снижения вязкости последних в них добавляют активные разбавители, содержащие реакционноспособные группы. Наиболее широко в качестве активных разбавителей используют алифатические моно- и дифункциональные эпоксидные разбавители с малой вязкостью.

Отвердители ангидридного типа дают возможность получать полимеры с более высокими электрическими и физико-механическими свойствами и с большей нагревостойкостью по сравнению с аминными отвердителями. Такие отвердители менее токсичны, чем амины.

Эпоксидно-диановые смолы являются самыми распространенными продуктами. Ввиду исключительной адгезии и механической прочности их применяют для изготовления литой изоляции различных деталей, герметичных проходных электрических изоляторов высокого напряжения, заливки и пропитки трансформаторов, в связующих для получения стеклотекстолитов и др. Основные характеристики эпоксидно-диановых смол представлены в табл. 2.8.

Эпоксидно-диановые смолы ангидридного отверждения применяют при изготовлении термореактивной изоляции турбогенераторов мощностью до 800 тыс. кВт на рабочее напряжение до 20 кВ, гидрогенераторов мощностью до 300 тыс. кВт, тяговых электрических машин, городского и пригородного электротранспорта, а также электроизоляционных и конструкционных стеклопластиков, используемых в электромашино- и аппаратостроении.

Смолы, отвержденные комплексом трехфтористого бора с аминами, используют в качестве связующих для пропитанных стеклослюдинитовых и бандаж-

Таблица 2.8

Состав и характеристики эпоксиодно-диановых смол

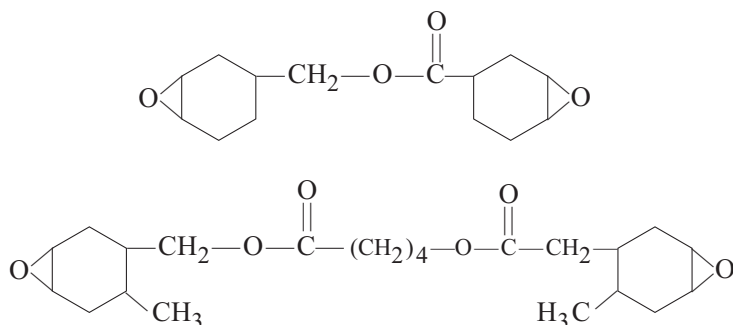
Молекулярная масса	Содержание эпоксигрупп, %	Содержание гидроксильных групп, %	Содержание в смоле олигомеров с различной степенью полимеризации, % масс.				Агрегатное состояние смолы
			$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	
350—400	24,8—21,5	0,1—0,8	98—85	8—15	2—3	0	Жидкость (вязкость 0,8—2 Па · с при 40 °С)
400—600	21,5—14,5	0,8—2,5	85—50	15—20	8—10	5—10	Вязкая жидкость (вязкость 20—60 Па · с при 40 °С)
600—800	19—14,5	2,5—4,6	50—20	12—16	8—11	45—50	Высоковязкая жидкость 2 Па · с при 100 °С
800—1000	10—8	4,6—5,1	20—13	12—14	9—12	55—60	Твердая смола (температура размягчения 50—55 °С)
1000—1400	8—6	5,1—6,0	13—8	7—9	8—10	70—75	Твердая смола (температура размягчения 55—70 °С)
1400—1800	6—4	6—6,5	6—4	6—8	8—10	80—85	Твердая смола (температура размягчения 70—85 °С)
1800—3500	4—2	6,5—6,8	4—2	3—5	5—8	83—90	Твердая смола (температура размягчения 80—100 °С)
15 000—70 000	0—0,9	Около 6	0	0	0	100	Твердый полимер

ных лент. Рабочая температура эпоксидных полимеров при введении различных минеральных наполнителей значительно повышается, достигая температуры класса нагревостойкости Н.

При производстве электроизоляционных материалов низкомолекулярные эпоксидные смолы часто используют для получения высокомолекулярных по реакции с дифенилолпропаном в присутствии катализаторов. Эти смолы с молекулярной массой 15—75 тыс. представляют собой термoplastы (так называемые фенокисмолы или полиоксоэфирь), которые перерабатывают литьем под давлением, экструзией и т.п. Эти полимеры практически не содержат эпоксидных групп и не требуют обязательного применения отвердителей. Свойства фенокисмол близки к свойствам отвержденных низкомолекулярных эпоксидных смол. При необходимости их также можно отверждать полиизоцианатами, амино-, фенолоформальдегидными и низкомолекулярными эпоксидными смолами, так как они содержат значительное количество гидроксильных групп. Фенокисмолы применяют в качестве связующего при изготовлении вводов высокого напряжения.

Азотсодержащие эпоксидные смолы представляют собой продукты конденсации анилина, 4,4'-диаминодифенилметана, фенолфталеина с эпихлоргидрином в щелочной среде. Они используются в качестве связующих для стеклопластиков, в пропиточных составах, для получения клеев.

Циклоалифатические эпоксидные смолы получают эпоксидированием циклоолефинов, соединенных алифатическими цепочками, действием надкислот, например:



Физико-механические свойства циклоалифатических и диановых эпоксидных смол примерно одинаковы, однако первые превосходят их по нагревостойкости, электрическим свойствам (высокие дуго- и трекингостойкость), влаго- и химостойки. Обладая значительной атмосферостойкостью и стойкостью к УФ-излучению, циклоалифатические эпоксидные смолы имеют низкую вязкость и более высокую реакционную способность при отверждении.

Недостатком циклоалифатических эпоксидных смол является их хрупкость, поэтому они преимущественно применяются в изделиях, армированных стекло-

волоконном. Весьма перспективно их использование при производстве стеклопластиков и в качестве изоляции в системах высокого напряжения.

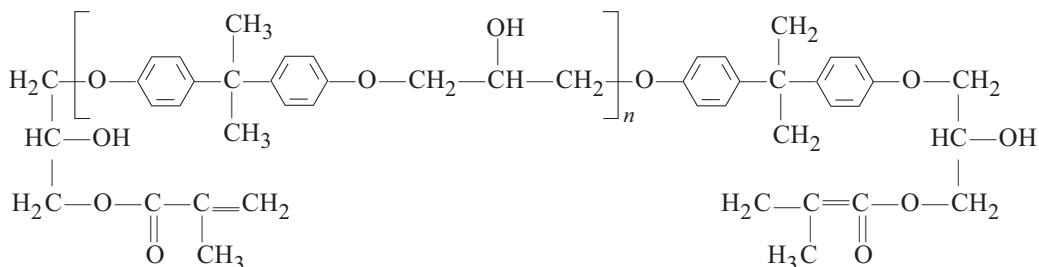
Эпоксисоволачные смолы (XV) имеют более высокую функциональность, чем все другие типы эпоксидных олигомеров. В качестве отвердителей используют ангидриды дикарбоновых кислот, ароматические амины, анилиноформальдегидные олигомеры, комплексы трехфтористого бора с аминами. Отвержденные продукты имеют более высокие по сравнению с другими смолами физико-механические характеристики и повышенную теплостойкость. Они применяются в производстве слоистых пластиков электротехнического и конструкционного назначения, клеев, покрытий, работающих при повышенных температурах или в агрессивных средах. Жидкие или полутвердые эпоксисоволачные смолы используются для изготовления электроизоляционных лаков, герметиков и других материалов.

Алифатические эпоксидные смолы получают конденсацией эпихлоргидрина с гликолями в присутствии трехфтористого бора или других кислых катализаторов и применяются в качестве активных разбавителей различных высоковязких или твердых эпоксидных смол. Так, при отверждении с диановыми эпоксидными смолами образуются привитые сополимеры, обладающие повышенной эластичностью.

Полиэфирэпоксиды представляют собой блок-сополимеры, получаемые сплавлением или соконденсацией в растворе эпоксидного олигомера и полиэфира. В блок-сополимере полиэфир играет роль отвердителя и пластификатора одновременно. В качестве отвердителей полиэфирэпоксидов наряду с ангидридами и аминами используют полиалюмоорганосилоксаны и бутоксирезолоформальдегидные смолы.

Полиэфирэпоксиды обладают высокой эластичностью, хорошими электрическими характеристиками, цементирующей способностью; длительная рабочая температура составляет 155 °С. Такие полимеры применяют для пропитки обмоток электрических машин, в качестве связующих для бандажных стеклолент, пропитанных слюдинитовых лент, предназначенных для изоляции обмоток электрических машин высокого напряжения.

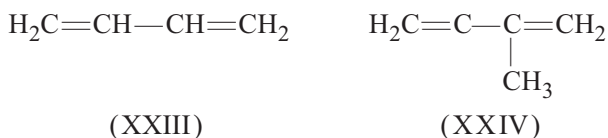
Эпоксиакрилаты представляют собой продукты соконденсации эпоксидных олигомеров, например, с метакриловой кислотой:



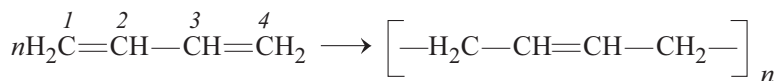
Эти олигомеры растворяют в активных растворителях (стироле, олигоэфир-акрилатах и т.п.) и отверждают по радикальному механизму в присутствии перекисных инициаторов. Составы на основе эпоксиакрилатов (винилэфирные смолы) являются реактопластами общепромышленного назначения. В электро-изоляционной технике они применяются в качестве пропиточных компаундов. По сравнению с ненасыщенными полиэфирами эти олигомеры обладают более высокой стойкостью к действию щелочей.

2.7. Синтетические каучуки

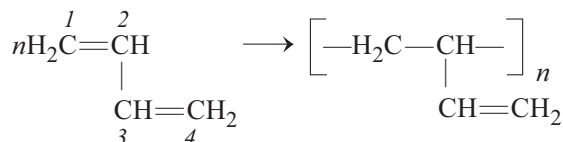
При полимеризации углеводородов с несколькими двойными связями, например диенов, получают полимеры, содержащие двойные связи, но обладающие меньшей ненасыщенностью, чем исходные мономеры. Наибольшее промышленное значение имеют продукты полимеризации бутадиена (XXIII) и изопрена (XXIV):



В непредельных полимерных углеводородах двойные связи могут находиться в основной цепи или в боковых группах в зависимости от типа присоединения: если мономеры соединяются в положения 1, 4, то образуется линейный полимер с двойными связями в основной цепи:

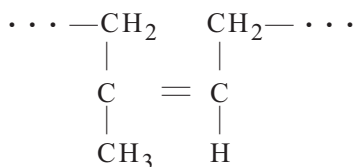
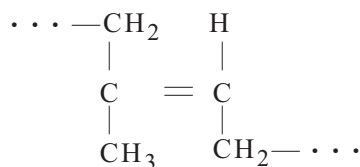


Если полимеры соединяются в положениях 1, 2, то образуется полимер с двойными связями в боковых группах:



В полимерах двойные связи практически находятся как в основной цепи, так и в боковых ответвлениях. Чем меньше боковых групп в полимере, т.е. чем более регулярно построена макромолекула, тем лучшими физико-химическими свойствами обладает полимер. Поэтому непредельные полимерные углеводороды часто характеризуют содержанием в макромолекуле звеньев, соединенных в положениях 1, 4.

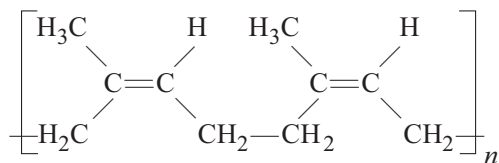
Звенья в макромолекуле полимера могут иметь две изомерные формы, обусловленные разным расположением метиленовых (CH_2) групп в пространстве по отношению к двойной связи. Например, звенья полиизопрена имеют следующие изомерные формы:

*цис-изомерное звено**транс-изомерное звено*

Наряду с характеристикой типа присоединения мономеров полимер оценивают по относительному содержанию *цис*- и *транс*-изомерных звеньев.

Непределённые полимеры могут соединяться по месту двойных связей с серой и другими полифункциональными соединениями с образованием пространственной структуры и резким изменением свойств системы. Образовавшиеся пространственные полимеры с редкими связями вследствие большой длины и гибкости макромолекул эластичны в широком интервале температур, способны многократно деформироваться, а после снятия деформирующих усилий — почти полностью восстанавливать свои размеры. Материалы с такими свойствами называют резинами, а исходные полимеры, при переработке которых могут быть получены резины, — каучуками. Реакцию образования поперечных связей между длинными макромолекулами называют вулканизацией. Полимеризацией бутадиена и изопрена и сополимеризацией их с другими соединениями получено большое число синтетических каучуков. Синтетические каучуки по свойствам близки к натуральному каучуку, издавна используемому в качестве основного сырья для производства резин. Поэтому синтетические каучуки принято оценивать путем сопоставления свойств с натуральным каучуком.

Молекула натурального каучука состоит из звеньев изопрена, соединённых в положение 1,4-*цис*:



Таких звеньев в макромолекуле более 98 %. Общая ненасыщенность натурального каучука составляет около 96 % теоретической (рассчитанной на содержание одной двойной связи в каждом звене). Вследствие ненасыщенного характера натуральный каучук способен реагировать с различными соединениями: кислородом, водородом, галогенами, хлористым водородом и др. Он набухает и

растворяется во многих растворителях: в углеводородах, сероуглероде, хлорированных углеводородах и др.

Высокая гибкость макромолекулярных цепей обуславливает низкую температуру стеклования каучука (от -69 до -74 °C). Натуральный каучук способен кристаллизоваться при температуре ниже 10 °C (температура максимальной скорости кристаллизации составляет -25 °C). При комнатной температуре каучук эластичен и в то же время пластичен, т.е. обладает одновременно способностью к упругой и пластической (необратимой) деформации. В результате механических воздействий (при вальцевании, переработке в смесителях) каучук подвергается пластификации — становится пластичным (при этом снижается его молекулярная масса). Пластифицированный каучук способен при механическом воздействии и повышенной температуре смешиваться с ингредиентами резиновых смесей: вулканизирующими агентами, наполнителями, антиоксидантами и др.

Смеси, содержащие натуральный каучук, обладают высокой когезионной прочностью и хорошей клейкостью. Из таких смесей на современном скоростном оборудовании можно получать тонкую изоляцию и изолировать провода методом холодного опрессовывания.

Резина на основе натурального каучука обладает высокой механической прочностью, большим относительным удлинением; при повышении температуры до 100 °C происходит небольшое снижение прочности и относительное удлинение при разрыве сохраняется. К недостаткам резин относят их низкую стойкость к воздействию бензина и масла, а также горючесть.

Композиции на основе различных каучуков широко используются в качестве изоляции электрических проводов и кабелей благодаря способности выдерживать многократные перегибы и высокой влагостойкости. В конструкциях кабелей резина может выполнять роль электрической изоляции токопроводящих жил (изоляционные резины) и функцию защиты изоляции от внешних воздействий (шланговые резины).

Изоляционные резины должны обладать определенными диэлектрическими свойствами. После выдержки в воде в течение 24 ч минимальное значение удельного объемного электрического сопротивления резин составляет $5 \cdot 10^{11}$ Ом·м, тангенс угла диэлектрических потерь — 0,1, электрическая прочность — 20 МВ/м, диэлектрическая проницаемость — 5. Требования к диэлектрическим свойствам шланговых резин не нормируются, но они должны обладать хорошей механической прочностью, морозостойкостью (от -40 до -50 °C), маслостойкостью и бензиностойкостью, негорючестью.

Содержание каучука в изоляционных резинах составляет 33—50 % (масс.). Чем выше требования к электрической прочности и влагостойкости изоляции, тем больше должно быть содержание каучука. Обычно сочетают несколько типов каучуков. Соотношение натурального и синтетического каучуков составляет 1:1 (иногда 2:1). Для электрической изоляции используют диэлектрические

каучуки. Они подвергаются более тщательной очистке от посторонних примесей. Кроме каучуков в резиновую смесь входят наполнители (мел, тальк, каолин). Например, типичная рецептура содержит 30 % каучука, 63—65 % наполнителя (мела), тиурам (серосодержащий вулканизирующий агент), каптакс (ускоритель вулканизации), неозон Д (антиоксидант), пластификаторы, активаторы и другие ингредиенты.

Шланговые резины содержат 40—50 % (масс.) каучука и 23—35 % (масс.) наполнителя — технического углерода (сажи). Сажа упрочняет резину, но ухудшает диэлектрические свойства. Благодаря применению активного наполнителя и увеличенного количества каучуков (по сравнению с изоляционными резинами) шланговые резины имеют более высокую прочность при растяжении от 15 до 19 МПа (у изоляционных резин 5—10 МПа). Необходимость обеспечения высоких механических показателей резин вызывается тяжелыми условиями эксплуатации кабелей (в шахтах на торфоразработках и др.). В качестве вулканизирующего агента иногда используют серу, применение которой в электроизоляционных резинах недопустимо из-за коррозионного воздействия ее на медную токопроводящую жилу.

Изолирование проводов и кабелей резиной осуществляется на агрегатах непрерывной вулканизации, на которых совмещены непрерывные процессы наложения вулканизированной резины экструзией и вулканизации.

Натуральный каучук применяют в резиновых смесях, предназначенных для наложения тонких изоляционных оболочек. Доля его в общем потреблении каучуков за последнее время снизилась и составляет не более 10 %. Для изоляции проводов и кабелей используют синтетический каучук, близкий по основным свойствам к натуральному, и специальные каучуки, которые по некоторым показателям превосходят натуральный каучук (стойкость к нефтепродуктам, негорючесть, озоностойкость, нагревостойкость). Однако натуральный каучук используют при производстве стеклослюдинитовых лент в качестве клеящего состава.

Развитию производства синтетических каучуков на основе бутадиена и изопрена способствовали разработка и промышленное освоение методов получения этих углеводородов из нефтяного и газового сырья. Бутадиен получают дегидрированием *n*-бутана и бутиленов, а также извлечением его из газов пиролиза нефти — побочных продуктов при производстве этилена. Изопрен извлекают из соответствующей фракции газов пиролиза нефти, а также получают конденсацией формальдегида с изобутиленом, содержащимся в нефтяных газах, и дегидрированием изопентана.

Натрийбутадиеновый каучук (СКБ), впервые полученный С.В. Лебедевым в 1932 г., синтезируют полимеризацией бутадиена в присутствии металлического натрия в качестве катализатора. В зависимости от условий полимеризации получают жидкофазный и газофазный каучуки. Жидкофазный каучук называют также стержневым, а газофазный — бесстержневым. Стержневой каучук синте-

зируют полимеризацией бутадиена в жидкой фазе в автоклаве под давлением 1 МПа в присутствии натрия, нанесенного на поверхность стальных стержней, распределенных равномерно по объему большого стакана из тонкой жести, загружаемого в автоклав. Бесстержневой каучук получают в газовой фазе при использовании катализатора в виде пасты. Незаполимеризовавшиеся продукты удаляют под вакуумом, блок каучука измельчают, гомогенизируют в вакуум-смесителе, в который вводят антиоксидант — неозон-Д.

Для электрической изоляции используют бесстержневой каучук, так как он содержит меньше щелочи. Бесстержневой каучук, подвергнутый дополнительной очистке (рафинированный, диэлектрический), содержит до 0,2 % масс. щелочи в пересчете на Na_2CO_3 .

Макромолекула натрийбутадиенового каучука построена нерегулярно. В ней преобладают звенья, соединенные в положении 1, 2 (до 66 %). Температура стеклования каучука от -48 до -54 °С. Ненасыщенность СКБ (85 %) ниже, чем натурального каучука, что обусловлено наличием ответвлений, образующихся при полимеризации боковых винильных групп. Вследствие более низкой ненасыщенности (меньшее содержание двойных связей в основной цепи по сравнению с натуральным каучуком) СКБ более стоек к термоокислительным воздействиям.

Нерегулярность макромолекулы и наличие боковых групп являются причиной слабой морозостойкости (-30 °С) и низкой механической прочности резин на основе СКБ. Резина, содержащая 30 % СКБ, имеет прочность в 3—4 раза ниже, чем резина с тем же содержанием натурального каучука. При введении в резину на основе СКБ технического углерода (сажи) прочность ее приближается к прочности резины на основе натурального каучука. Натрийбутадиеновый каучук неоднороден по физическим свойствам вследствие неравномерного распределения катализатора в реакционной среде и неравномерного протекания реакции в блоке.

Натрийбутадиеновый каучук используют для изготовления электроизоляционных резин в смеси с натуральным каучуком и шланговых резин, наполненных сажей.

Цис-бутадиеновый каучук получают полимеризацией бутадиена в растворе в присутствии металлоорганических катализаторов Циглера—Натты (промышленная марка СКД). Макромолекула каучука содержит 87—93 % *цис*-1, 4-звеньев. Полимеризацию бутадиена проводят непрерывным методом в бензоле, толуоле или других растворителях. В реактор-автоклав при перемешивании подают раствор бутадиена, содержащий катализатор. Температура полимеризации составляет 4—60 °С, давление 1 МПа. После удаления в вакуум-испарителе непрореагировавшего бутадиена и части растворителя в раствор вводят антиоксидант, отгоняют растворитель с помощью водяного пара, каучук промывают и сушат. Для выделения каучука иногда применяют спирт и тогда антиоксидант вводят на вальцах или при перемешивании на другом смесительном оборудовании.

Благодаря регулярности строения *цис*-бутадиеновый каучук имеет низкую температуру стеклования (от -95 до -110 °C), что обуславливает хорошую морозостойкость вулканизатов. Резиновые смеси на основе *цис*-бутадиенового каучука не обладают клейкостью и плохо поддаются переработке на резиносмесительном оборудовании. Для улучшения технологических свойств смесей *цис*-бутадиеновый каучук применяют вместе с другими каучуками (изопреновым, бутадиен-стирольным и др.). Вулканизаты на основе *цис*-бутадиенового каучука, не содержащие активных наполнителей, имеют плохую механическую прочность, которая значительно повышается при введении в резиновую смесь сажи.

Каучук используют для изготовления шланговых резин, в которых высокая морозостойкость (-60 °C) сочетается с хорошей механической прочностью. Кабели со шланговыми резинами эксплуатируют в условиях Крайнего Севера и в других районах с низкими температурами.

Полиизопрен (*цис*-изопреновый каучук) получают полимеризацией изопрена в присутствии комплексных катализаторов Циглера—Натты (промышленные марки СКИ). Каучук для электроизоляционных целей подвергается дополнительной очистке. Почти все звенья макромолекул (94—97 %) имеют *цис*-форму и соединены в положение 1, 4.

Полимеризацию изопрена проводят в неполярных углеводородах (пентане, гексане, гептане и т.п.) в присутствии катализаторов Циглера—Натты при температуре 20—40 °C. Каучук выделяют с помощью водяного пара или осадителей.

По физико-химическим свойствам *цис*-изопреновый каучук близок к натуральному каучуку. Его непредельность равна 95—98 %. Вулканизаты на его основе обладают всеми преимуществами вулканизатов на основе натурального каучука. Резиновые смеси на основе СКИ перерабатываются легче, чем на основе натурального каучука, они не требуют пластикации. Недостаток таких смесей — низкая адгезионная прочность, поэтому для наложения тонких оболочек на агрегатах непрерывной вулканизации применяют изопреновый каучук в смеси с натуральным. Резины на основе изопренового каучука, как и на основе натурального и других углеводородных каучуков, не стойки к действию бензина, нефтяных масел и других нефтепродуктов. Поэтому резиновую изоляцию защищают маслостойкими резиновыми шланговыми оболочками.

Сополимеры бутадиена и стирола носят название бутадиен-стирольные каучуки. Обычно соотношение бутадиена и стирола в каучуке составляет 70:30 (при этом содержание связанного стирола в каучуке около 23 %). При увеличении содержания стирола возрастает прочность при растяжении, но ухудшается морозостойкость. Для электроизоляционных резин применяют диэлектрический каучук. Бутадиен-стирольные каучуки делят на низкотемпературные и высокотемпературные. Низкотемпературные каучуки получают при температуре около 5 °C, высокотемпературные — при 50 °C. Низкотемпературные каучуки легче перерабатываются и в отличие от высокотемпературных не требуют пластика-

ции, превосходя высокотемпературные по прочностным свойствам. В кабельной промышленности применяют только низкотемпературные каучуки.

Сополимеризацию стирола (или α -метилстирола) и бутадиена проводят в водных эмульсиях при 5 °С. Эмульсия содержит мономеры, эмульгаторы (соли высших кислот и канифоль), инициатор полимеризации (органические перекиси в сочетании с активаторами), регуляторы молекулярной массы и стабилизаторы. После удаления непрореагировавших мономеров в латекс вводят антиоксидант и осуществляют коагуляцию в присутствии электролитов (NaCl и H_2SO_4). Выделенный каучук многократно промывают и сушат. Бутадиен-стирольные каучуки, предназначенные для электроизоляционных целей, промывают более тщательно. Для снижения содержания примесей полимер коагулируют кислотой в отсутствие солей. В качестве коагулянтов применяют комплексные соли, в меньшей степени влияющие на диэлектрические свойства (алюминиевые квасцы, образующие нерастворимое в воде мыло).

На основе низкотемпературных бутадиен-стирольных каучуков получают маслосодержащие (введение в латекс водной эмульсии нефтяных масел и коагуляция масла, которое при последующей переработке играет роль мягчителя) и саженаполненные (введение сажевой дисперсии в латекс) каучуки.

В макромолекуле бутадиен-стирольного каучука около 80 % звеньев присоединены в положение 1, 4 нерегулярно. Ненасыщенность составляет около 89 % теоретической. Температура стеклования –50 °С. Резины на основе бутадиен-стирольного каучука уступают резинам на основе натурального и *цис*-изопренового синтетического каучука по механической прочности, эластичности при низких температурах и превосходят по стойкости в условиях теплового старения. При введении активных наполнителей, особенно сажи, механическая прочность значительно возрастает.

Бутадиен-стирольные каучуки в смеси с изопреновым или натуральным каучуком применяют для изготовления электроизоляционных резин, предназначенных для изолирования проводов и кабелей, а также для производства шланговых резин, наполненных сажей.

Бутилкаучук получают совместной полимеризацией изобутилена с небольшим количеством изопрена (до 3 %). Реакцию проводят в растворе метилхлорида CH_3Cl (температура кипения –23,7 °С) при температуре около –100 °С в присутствии катализатора — хлорида алюминия AlCl_3 . Для отделения полимера от растворителя и от непрореагировавшего мономера продукт реакции смешивают с горячей водой и под вакуумом отгоняют основную часть летучих. Водную суспензию каучука фильтруют, каучук промывают и сушат. Бутилкаучук выпускают с различной степенью неопределенности [0,8; 1,6; 2,0; 2,8 % (мол.)]. Для изоляции систем высокого напряжения выпускают каучук с неопределенностью $(0,8 \pm 0,2)$ % (мол.) с содержанием водорастворимой золы не более 0,05 % (рН водной вытяжки 6,5—7,5).

В макромолекуле бутилкаучука изопрен соединяется в положения 1, 4, поэтому вследствие отсутствия боковых ответвлений бутилкаучук способен кристаллизоваться. Это является причиной относительно высокой прочности изоляционных резин при растяжении (7—8 МПа). Малая непредельность обеспечивает высокую стойкость к воздействию повышенных температур и озона.

Температура стеклования бутилкаучука колеблется от -67 до -69 °С. Бутилкаучук применяют при изготовлении резиновых смесей для изоляции кабелей, эксплуатируемых при высоких температурах и при высоких напряжениях. Для кабелей с резиновой изоляцией на основе бутилкаучука напряжением до 600 В допускают температуру на токопроводящей жиле при длительной эксплуатации 90 °С, при напряжении до 15 кВ — температуру 85 °С.

Резины на основе бутилкаучука сохраняют хорошие электрические свойства после выдержки в воде. Они пригодны для изоляции кабелей, работающих в условиях повышенной относительной влажности и непосредственно в воде.

Вследствие меньшей непредельности бутилкаучук вулканизируется медленней, чем натуральный, и вулканизацию необходимо проводить в присутствии активных ускорителей и специальных вулканизирующих агентов. В резиновые смеси вводят альтакс (дибензтиазолилдисульфид), активатор серной вулканизации — оксид цинка, *n*-хинондиоксим, алкилфенолоформальдегидные смолы.

Для ускорения вулканизации бутилкаучук модифицируют бромом путем присоединения его по месту двойной связи и частичного замещения атомов водорода атомами брома. Вулканизацию бромбутилкаучука проводят серой в присутствии оксидов тяжелых металлов, вступающих во взаимодействие с бромом. Скорость вулканизации бромбутилкаучука при одинаковом количестве ускорителей в 2—3 раза выше, чем немодифицированного каучука (рис. 2.10).

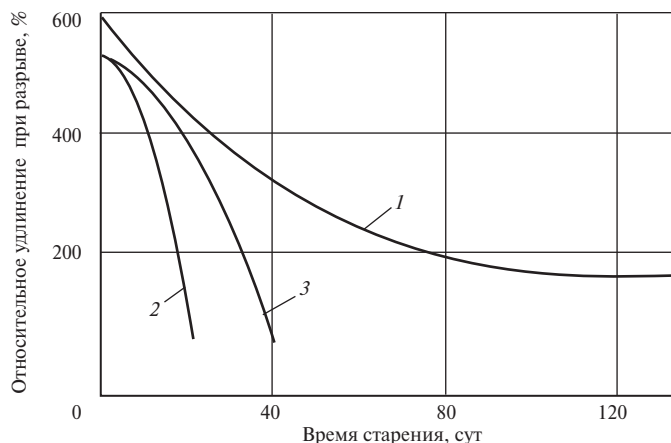
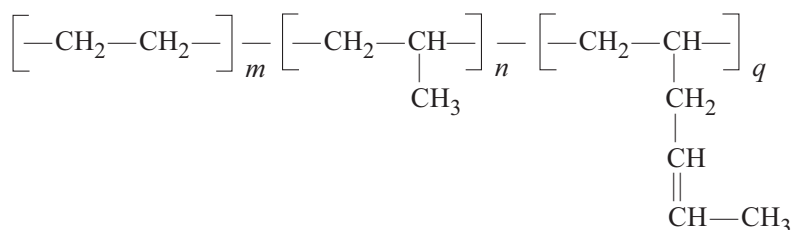


Рис. 2.10. Изменение относительного удлинения при разрыве изоляционных резин на основе различных каучуков в процессе термостарения при температуре 120 °С:

1 — бутилкаучук; 2 — бутадиен-стирольный каучук; 3 — натуральный каучук

Сополимеризацией этилена, пропилена и диенов получают каучук (СКЭПТ) с боковыми ненасыщенными группами. Каучук вулканизируют серой и серосодержащими соединениями.

Молекула СКЭПТ содержит 25—40 % звеньев пропилена, 0,5—3 % звеньев диенового углеводорода (наиболее часто применяют дициклопентадиен и гексадиен-1,4) и звенья этилена. При сополимеризации с гексадиеном-1,4 получают полимер следующего строения:



Температура стеклования каучука составляет от -55 до -70 °С. Для электрической изоляции выпускают каучук марки СКЭПТ 40Д с неопределенностью 0,9—1,3 % мол., содержанием нерастворимой золы не более 0,05 % и регламентированными диэлектрическими свойствами.

Сополимеризацию мономеров проводят в растворе алифатических углеводородов (*n*-гексане, *n*-гептане, бензине) в присутствии комплексных катализаторов при температуре 30 °С. После частичного удаления непрореагировавших мономеров и введения антиоксиданта раствор промывают водой и спиртом для удаления катализатора. Растворитель отгоняют водяным паром, каучук отфильтровывают и сушат. Сополимеризацию можно проводить в среде жидкого пропилена. Этот способ имеет некоторые технологические преимущества по сравнению с описанным выше: низкие вязкость реакционной массы и температуру полимеризации.

Каучук хорошо перерабатывается (без пластификации). Для вулканизации используют традиционные серосодержащие вещества. При вулканизации алкилфенолоформальдегидными смолами получают резины более высокой нагревостойкости, чем резины, произведенные в результате серной вулканизации.

Резины на основе СКЭПТ по механическим свойствам близки к резинам на основе натурального каучука, но обладают комплексом ценных свойств: повышенными нагревостойкостью и морозостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами. По озоностойкости эти каучуки превосходят все другие. Резины на основе СКЭПТ применяют для изоляции кабелей напряжением до 10 кВ при температуре токопроводящей жилы 85—90 °С, для изоляции выводных проводов электродвигателей с рабочей температурой до 105 °С. Недостатками резин являются горючесть и невысокая маслостойкость.

Бутадиен-нитрильный каучук, представляющий собой сополимеры бутадиена с акрилонитрилом, применяют для изготовления композиционных мате-

риалов изофлекс и имидофлекс, используемых в качестве пазовой изоляции электрических машин.

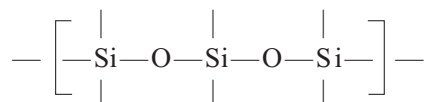
При изготовлении композиционных материалов электротехнического назначения широко используют *уретановые каучуки*. Их получают взаимодействием полиэфиров с концевыми ОН-группами и диизоцианатами. Уретановые каучуки обладают высокой прочностью, износостойкостью, масло- и бензостойкостью, устойчивостью к действию света, озона, радиации, вибростойкостью. Каучук СКУ-8М применяют в качестве одного из компонентов клеящего состава при производстве слюдинитовых лент и некоторых композиционных материалов на основе полимерных пленок и картона (пленкоэлектрокартона, пленкосинтокартона, лавитерма).

Термо-, морозо-, атмосферостойкие кремнийорганические каучуки на основе полиорганосилоксанов используют для изоляции проводов, кабелей, обмоток электрических машин. К достоинствам этих каучуков относятся высокие диэлектрические свойства, кислородо-, озоностойкость, стойкость к действию кипящей воды, растворов солей, разбавленных кислот и щелочей, гидрофобность и физиологическая инертность.

К каучукам специального назначения относят полисульфидные каучуки тиоколы для резинотехнических изделий и герметизирующих составов, фторкаучуки для изоляции проводов и кабелей, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред. Акрилатные каучуки обладают высокой стойкостью к действию тепла, кислорода, озона, горячим маслам и смазкам, хорошими адгезионными свойствами. В качестве электрической изоляции также используют хлорсульфированный полиэтилен и полиизобутилен.

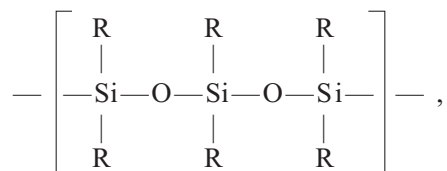
2.8. Кремнийорганические полимеры

Кремнийорганические полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи атомы кремния. Наибольшее практическое применение находят полиорганосилоксаны — кремнийорганические полимеры, основная цепь которых построена из чередующихся атомов кремния и кислорода, а боковые цепи — из органических радикалов:



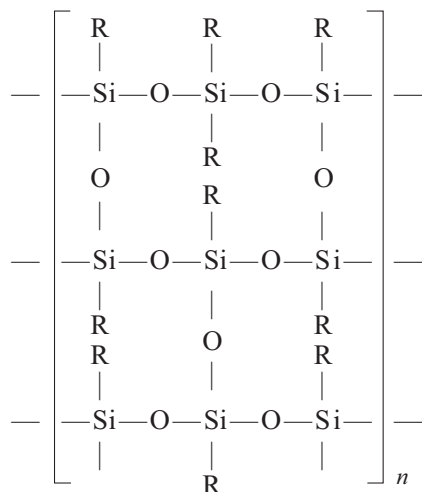
В зависимости от органического радикала получают полиметилсилоксаны, полиэтилсилоксаны, полиэтилфенилсилоксаны и т.п. По форме макромолекул

кремнийорганические полимеры делятся на линейные и пространственные (сетчатые). Линейный полиорганосилоксан имеет строение:

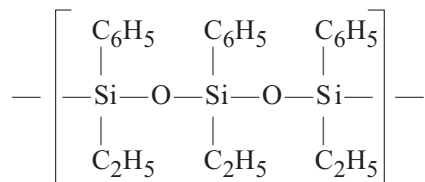


где R — органические радикалы (CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 и др.).

В пространственном полиорганосилоксане отдельные цепи соединены между собой через кислород (силоксановая связь):

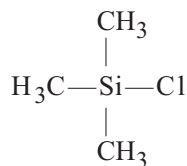


Атомы кремния в макромолекулах могут быть связаны как с одинаковыми, так и с различными радикалами, например,

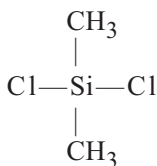


Исходными продуктами для получения кремнийорганических полимеров являются мономерные кремнийорганические соединения, в которых атом кремния соединен с органическими радикалами и с атомами хлора или алкоксигрупп —OR (чаще всего с этоксигруппой — OC_2H_5), способными под воздействием воды замещаться гидроксильной группой. В зависимости от числа атомов хлора или алкоксигрупп, обменивающихся в процессе гидролиза на гидроксильные

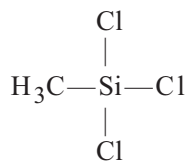
группы, они делятся на монофункциональные R_3SiCl , бифункциональные R_2SiCl_2 и трифункциональные $RSiCl_3$, например:



Триметилхлорсилан

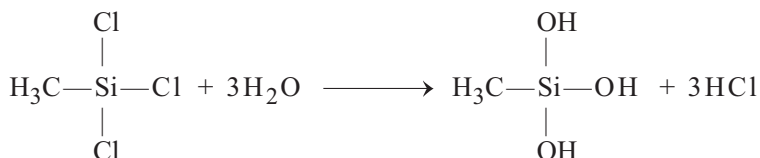
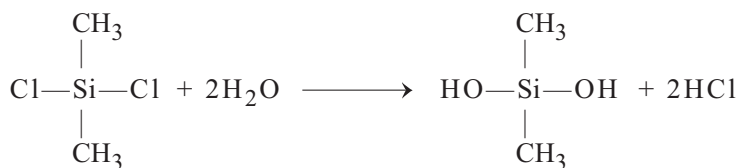


Диметилдихлорсилан

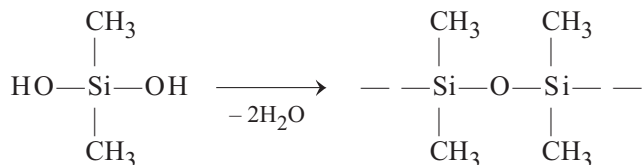


Метилтрихлорсилан

Гидролиз таких соединений протекает по схеме:



Органические радикалы, непосредственно связанные с атомами кремния, не подвергаются гидролизу. Продукты гидролиза (органосилоксаны) весьма реакционноспособны и сразу же вступают в реакцию поликонденсации, в результате которой образуются кремнийорганические полимеры:

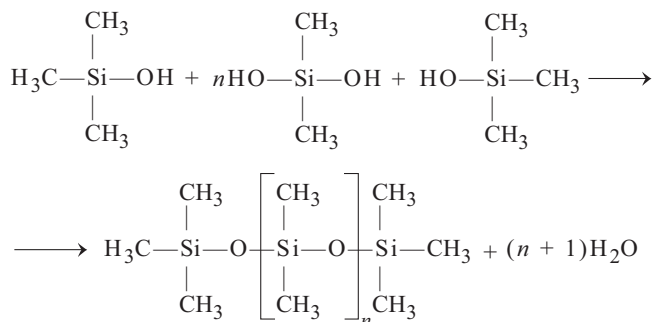
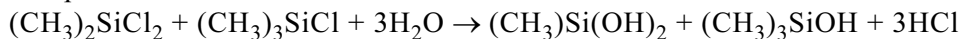


Кремнийорганические полимеры по свойствам и назначению разделяют на три группы:

- жидкие кремнийорганические соединения;
- эластомеры (каучуки);
- термореактивные кремнийорганические смолы.

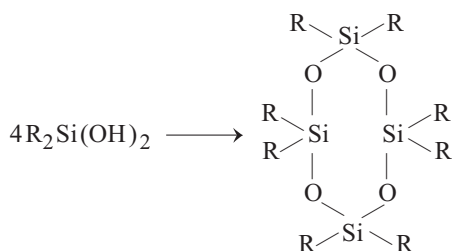
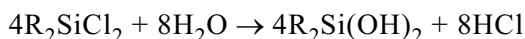
Жидкие кремнийорганические соединения получают совместной гидролитической поликонденсацией моно- и бифункциональных соединений. Монофункциональные соединения, участвуя в процессе поликонденсации приостанавли-

вают рост цепи, вследствие чего образуются жидкие низкомолекулярные полимеры:

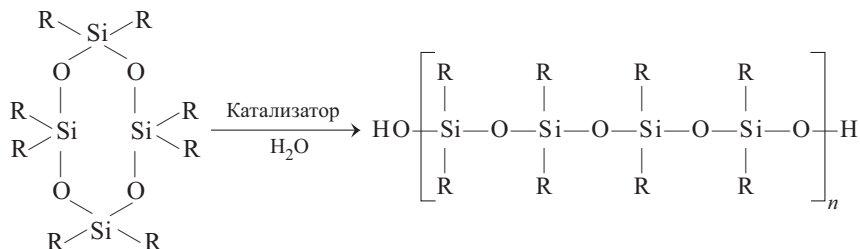


Кремнийорганические жидкости представляют собой смесь продуктов различной молекулярной массы (в среднем $n = 8$). Исходными соединениями для получения кремнийорганических каучуков — высокомолекулярных линейных полимеров — являются бифункциональные соединения. Исходным сырьем для получения нагревостойкого каучука СКТ служит диметилдихлорсилан $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Он используется также в смеси с небольшим количеством других мономеров: метилвинилдихлорсилана (каучук СКТВ), метилфенилдихлорсилана (СКТФ) и др.

Бифункциональный мономер R_2SiCl_2 подвергают гидролизу и поликонденсации, в результате которой образуется циклическое соединение (циclosилоксан):

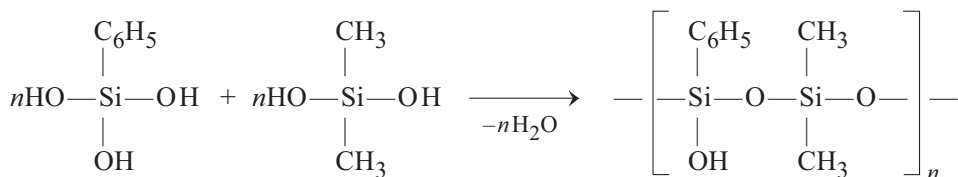
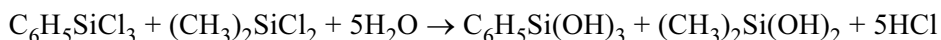


Для получения полимера циклосилоксан подвергают каталитической полимеризации, которая сопровождается раскрытием цикла:



В присутствии концентрированной серной кислоты полимеризация осуществляется при комнатной температуре, в присутствии щелочей — при температуре 50 °С. Для получения линейных кремнийорганических полимеров исходные продукты не должны содержать моноклорсилана, обрывающего рост цепи, и трихлорсилана, вызывающего разветвление цепи и образование сшитых полимеров.

Термореактивные кремнийорганические смолы получают гидролитической поликонденсацией трифункциональных кремнийорганических соединений или трифункциональных соединений в смеси с бифункциональными. Например, совместной поликонденсацией фенилтрихлорсилана и диметилхлорсилана в кислой среде получают полимер:



Реакция протекает в среде органических растворителей (толуола, ксилола, этилцеллозольва). В результате гидролиза и поликонденсации получают растворы полимеров — лаки.

Кремнийорганические полимеры имеют разветвленное строение. В процессе пленкообразования при высокой температуре за счет гидроксильных групп происходит образование силоксановой связи Si—O—Si между цепями и полимер становится пространственным, нерастворимым.

При гидролитической поликонденсации наряду с разветвленными полимерами получают циклические соединения, которые превращаются в пространственные структуры с очень низкой вязкостью. Для ускорения реакции в лаки вводят катализаторы полимеризации, способствующие раскрытию циклов.

Основным достоинством кремнийорганических полимеров является высокая нагревостойкость, обусловленная значительной прочностью связи Si—O—Si. Изоляция на их основе может длительно работать при температуре 180 °С и выше. Сравнение стойкости кремнийорганических и органических полимеров к действию высоких температур приведено на рис. 2.11—2.13.

Полимеры эластичны, холодо- и водостойки, обладают хорошими диэлектрическими свойствами. Если высокая нагревостойкость связана со строением основной цепи, то другие свойства обусловлены неполярными углеводородными радикалами, обрамляющими основную цепь. Они препятствуют взаимодействию диполей основных силоксановых цепей, удерживая их на большом расстоянии друг от друга. Этим обусловлены хорошие диэлектрические свойства и способность неотвержденных полимеров растворяться в неполярных рас-

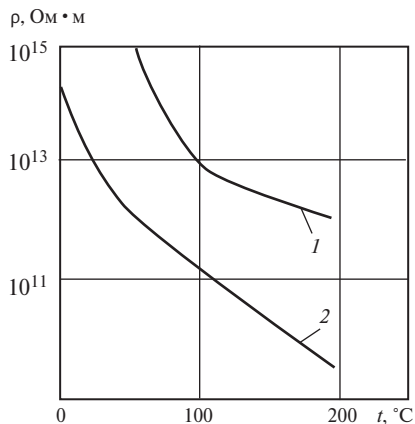


Рис. 2.11. Зависимость ρ полидиметилфенилсилоксана (1) и полиэфира (2) от температуры

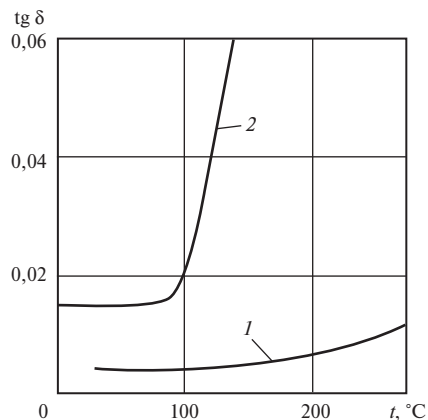


Рис. 2.12. Зависимость $\text{tg } \delta$ полидиметилфенилсилоксана (1) и полиэфира (2) от температуры

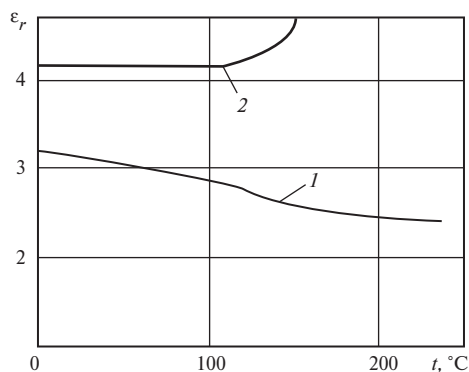


Рис. 2.13. Зависимость ϵ_r полидиметилфенилсилоксана (1) и полиэфира (2) от температуры

творителях. Однако вследствие ослабления межмолекулярных связей кремнийорганические полимеры имеют недостаточную механическую прочность.

Растворы полиорганосилоксанов в органических растворителях — лаки применяются в качестве связующих при производстве различных композиционных материалов, в частности слюдяных, пластмасс, слоистых пластиков, стеклолакотканей, пропиточных составов для изоляции электрических двигателей класса нагревостойкости Н (180 °С), для двигателей влагостойкого исполнения, а также для работы в условиях тропиков, для заливки и компаундирования узлов и деталей электротехнического и электронного назначения. Однако кремнийорганические связующие в качестве пропиточных составов не рекомендуются использовать для пропитки обмоток электрических машин с замкнутым циклом вентиляции ввиду образования SiO_2 при повышенных температурах, который существенно повышает абразивный износ щеток.

Кремнийорганические лаки, модифицированные полиэфиром, используются для подклеивания нагревостойких обмоточных проводов со стекловолоконной изоляцией. Кремнийорганические эмали применяют для окраски лобовых частей электрических машин. Эмали, наполненные алюминиевой пудрой, выдерживают нагрев до температуры 550 °С в течение нескольких часов, а при 250 °С — в течение 2800 ч.

Для кремнийорганических жидкостей характерны низкая температура замерзания и небольшое изменение вязкости при понижении температуры по сравнению с органическими (нефтяными) маслами. Жидкие полимеры обладают хорошими диэлектрическими свойствами в широком интервале температур. Диэлектрическая проницаемость при температуре 250 °С и частоте 1 кГц составляет 2,4—2,7, тангенс угла диэлектрических потерь при температуре 25 °С и частоте 1 кГц равен 0,0001—0,0002, удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С — 10^{13} Ом · м. Кремнийорганические жидкости более дугостойки, чем органические.

Полиорганосилоксановые жидкости применяют при температурах от –90 до 200 °С в качестве гидравлических, демпфирующих, амортизаторных и гидрофобизирующих материалов, охлаждающих агентов, антивспенивателей, смазок, в качестве жидких диэлектриков, электрические характеристики которых мало зависят от частоты и температуры. Полиметилфенилсилоксановые жидкости применяют для пропитки изоляции специальных трансформаторов, работающих при высоких температурах, и для заполнения выключателей. Это оборудование может кратковременно (1500 ч) работать при температуре до 250 °С.

Кремнийорганические каучуки сохраняют эластичность вплоть до 250 °С. Каучук, содержащий фенильные группы, наиболее морозостоек, его температура стеклования составляет –109 °С, полидиметилсилоксанового — примерно –64 °С. Образующиеся при нагревании термореактивных смол электроизоляционные покрытия нагревостойки, химически инертны, отличаются хорошими диэлектрическими свойствами.

На основе кремнийорганических каучуков изготавливают резиновые смеси для изоляции проводов. Они содержат каучук, наполнитель и агент вулканизации. Обычно для этих целей применяют каучук, содержащий непредельные винильные группы и имеющий большую скорость вулканизации, чем другие каучуки. В качестве активного наполнителя используют чистый диоксид кремния (аэросил), который называют белой сажей.

Кремнийорганические каучуки вулканизируют органическими пероксидами. Механизм вулканизации аналогичен вулканизации предельных углеводородов. Для вулканизации изоляции проводов и кабелей применяют пероксид 2,4-дихлорбензоила. Этот вулканизирующий агент не образует пор в изоляции, тогда как при вулканизации пероксида бензоила в результате выделения продуктов разложения в атмосферу в изоляции образуются поры. При вулканизации изделий под давлением можно применять пероксид бензоила и другие вулканизирующие агенты. Для повышения нагревостойкости и улучшения

механических показателей после вулканизации резины выдерживают при температуре 200—250 °С в течение 6—24 ч.

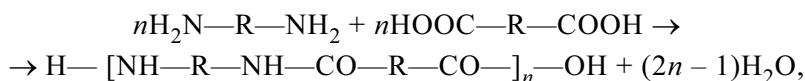
Кремнийорганическая резина применяется для изоляции проводов и кабелей, предназначенных для эксплуатации при высокой температуре (длительно до 180 °С). Холодостойкость изоляции до –65 °С (по сравнению с температурой натурального каучука при испытании в тех же условиях –56 °С) позволяет эксплуатировать провода при весьма низких температурах и в условиях повышенного содержания озона. Изоляция не распространяет горение, незначительно изменяет диэлектрические свойства в интервале температур от 20 до 250 °С.

2.9. Прочие полимеры

2.9.1. Полиамиды

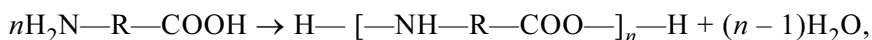
Полиамиды — гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы —CONH—. В промышленности полиамиды получают разными способами:

1. Поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами



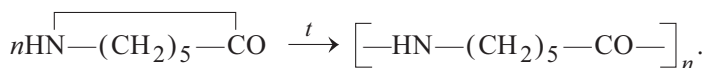
где R — алифатический или ароматический фрагмент.

2. Поликонденсацией ω-аминокислот



где R — алифатический фрагмент.

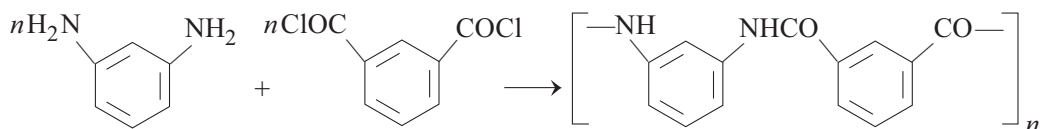
3. Полимеризацией лактамов



Практическое значение имеют полиамид 6,6 (найлон 6,6), получаемый поликонденсацией гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, а также полиамид 6,10 (найлон 6,10) — продукт конденсации гексаметилендиамина и себаценовой кислоты. Избыток одного из компонентов в процессе поликонденсации при высокой температуре может привести к частичной деструкции полимера, поэтому на практике используют не смесь диамина и дикарбоновой кислоты, а соли, получаемые смешением этих компонентов с последующей перекристаллизацией. Таким путем достигается строгая стехиометрия между реагирующими компонентами. При взаимодействии гексаметилендиамина с адипиновой кислотой получают соль АГ.

Поликонденсацию соли АГ проводят в расплаве при температуре 270—280 °С и давлении 1,5—1,6 МПа при непрерывном удалении из реакционной смеси воды и других низкомолекулярных продуктов.

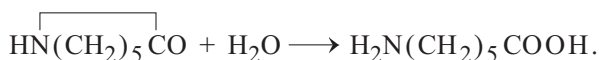
Поликонденсацией ароматических диаминов и производных ароматических дикарбоновых кислот получают высоконагревостойкие ароматические полиамиды. Так, поликонденсацией в растворе *m*-фенилендиамина и хлорангидрида изофталевой кислоты при относительно низких температурах (от 5 до 20 °С) получают полимер согласно реакции:



При поликонденсации ω-аминокислот, например ω-аминоундекановой кислоты $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, получают полиамид $\text{H---}[\text{---NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO---}]_n\text{---OH}$. При ступенчатой полимеризации лактама ε-аминокапроновой кислоты (ε-капролактама) в присутствии воды в качестве активатора реакции образуется капрамид (капрон, полиамид 6).

Ступенчатая полимеризация протекает в несколько стадий:

1. Гидролиз капролактама (расщепление цикла):



2. Взаимодействие мономера капролактама с ε-аминокапроновой кислотой с образование димера:



3. Взаимодействие капролактама с димером, тримером и т.д.

Полимеризацию проводят в расплаве при температуре 250—260 °С в присутствии 0,5—4 % воды в инертной среде (азоте). Полиамид после реакции содержит 10—12 % масс. водорастворимых соединений (мономера, низкомолекулярных соединений), ухудшающих диэлектрические свойства полимера. Для отмывки этих соединений полимер обрабатывают горячей водой.

При применении различных исходных мономеров получают смешанные полиамиды, отличающиеся от рассмотренных выше растворимостью в спиртах. Смешанные полиамиды имеют нерегулярное строение, так как исходные соединения конденсируются в самых разных сочетаниях.

Полиамиды — твердые роговидные полимеры с высокой температурой плавления (температура плавления капрона составляет 218 °С, нейлона — 6,6÷264 °С). Высокая температура плавления объясняется значительным содержанием кристаллической фазы и образованием водородных связей между амидными группами соседних цепей. Полиамиды обладают хорошими механическими свойствами. Они весьма стойки к истиранию и имеют высокую прочность при

растяжении (60—80 МПа). Плотность капрона составляет 1130 кг/м^3 , нейлона — $6,6 \div 1140 \text{ кг/м}^3$. Показатели некоторых полиамидов представлены в табл. 2.9.

Полиамиды регулярного строения очень стойки к действию обычных растворителей; они растворяются только в таких полярных соединениях, как фенол, крезолы, муравьиная кислота. Смешанные полиамиды растворяются при нагревании в низших алифатических спиртах (метиловом, этиловом) в смеси с небольшим количеством воды (10—20 %). Водопоглощение капрона составляет 10,9 %, нейлона 6,6 — 10 %. Полиамиды, содержащие большое число метиленовых групп между амидными группами, характеризуются меньшим водопоглощением: 3,5 % у полиамида 6,8 и 1,6 % у полиамида 11. Эти данные коррелируют с диэлектрическими свойствами. Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц после поглощения воды нейлоном составляет примерно $6,6 \div 8,1$, полиамида — $10 \div 3,7$. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для полиамидов показана на рис. 2.14.

Таблица 2.9

Показатели полиамидов

Показатель	Полиамид			
	Найлон 6,6	Капрон	Энант	Ундекан
Плотность, кг/м^3	1140	1130—1160	1130	1100
Прочность при растяжении, МПа	80	60—80	—	60—80
Относительное удлинение, %	80—100	25—320	100—200	90—120
Ударная вязкость, кДж/м^2	—	150—170	125—150	—
ρ_V , $\text{Ом}\cdot\text{м}$	$4 \cdot 10^{11}$	10^{11} — 10^{12}	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$
ϵ_r при 50 Гц	4,6	5,0—14,0	4,4	3,2
$\text{tg } \delta$ при 50 Гц	0,04	0,06—0,1	0,02	0,02—0,03
$E_{\text{пр}}$, МВ/м	20—22	22	—	—
Температура, °С:				
плавления	264	220	223	185
хрупкости	$-25 \div -30$	$-25 \div -30$	—	-70
Теплостойкость, °С:				
по Мартенсу	55—60	40—50	—	—
по Вику	220—230	160—180	200	—
Длительная рабочая температура, °С	105	105	—	—
Водопоглощение за 24 ч, %	1,4—2,0	1,9—3,3	—	—

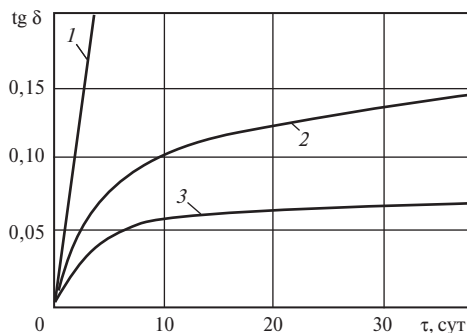


Рис. 2.14. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь полиамидов от времени пребывания в воде:

1 — полиамид 6,6; 2 — полиамид 6,8; 3 — полиамид 11

Благодаря хорошим механическим свойствам полиамиды широко применяются в производстве электрической аппаратуры, проводов и кабелей. Переработкой литьем под давлением из них изготавливают прочные тонкостенные аппаратные катушки, детали выключателей и других приборов. Экструзией с помощью червячных прессов накладывают защитные оболочки на изоляцию проводов различных конструкций. Покрытие из тонкой полиамидной оболочки (0,2—0,3 мм) полиэтиленовой изоляции надежно защищает ее от механических воздействий. Защитные оболочки из полиамида накладывают также на поливинилхлоридную изоляцию и на оплетку из волокнистых материалов (вместо лаковых покрытий).

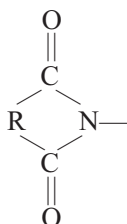
Полиамиды применяют также в производстве электроизоляционных лаков для эмалирования проводов, они образуют на поверхности провода эластичные и механически прочные полимерные покрытия. Основа полиамидного лака может состоять из одного полиамида или из полиамида и резольной фенолоформальдегидной смолы. Введение резольной смолы улучшает диэлектрические и механические свойства эмалевой пленки.

Выдавливанием расплавленной капроновой смолы через тонкие отверстия (фильеры) получают очень прочные тонкие нити (капроновое волокно). Они могут быть использованы для изоляции тонких и тончайших проводов вместо натурального шелка. Ткани из капронового волокна применяют для производства электроизоляционных лакотканей.

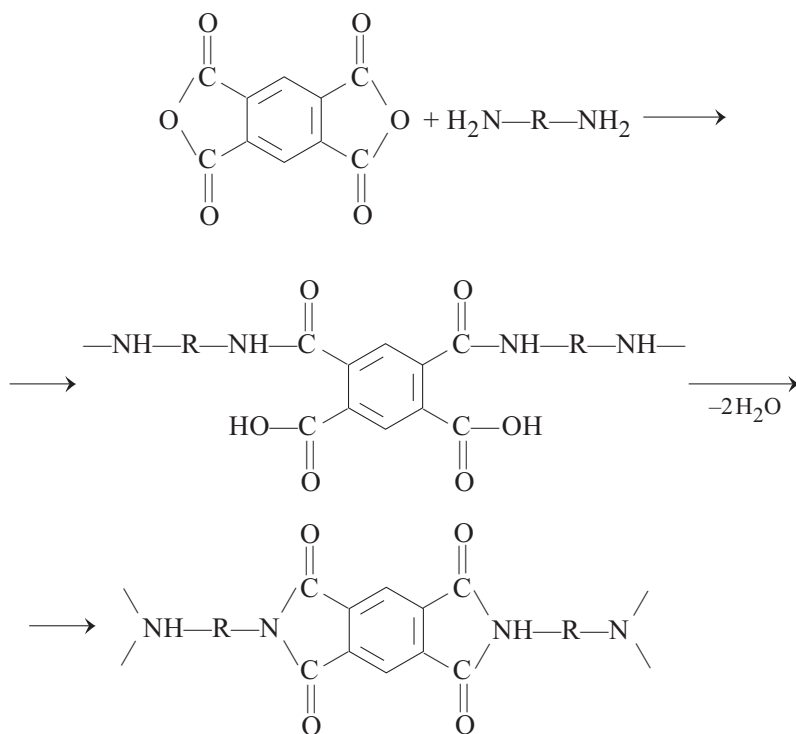
Ароматические полиамиды стойки к воздействию высоких температур. Температура плавления полиамида с метазамещенными звеньями 430 °С, паразамещенные полиамиды имеют температуру плавления около 600 °С. Из волокон на основе ароматических полиамидов изготавливают нагревостойкую бумагу (класс изоляции Н и С), которую используют для пазовой изоляции электродвигателей.

2.9.2. Полиимиды

Полиимиды содержат в основной цепи циклическую имидную группировку:



Полиимиды обычно получают взаимодействием диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами в полярных растворителях. Вначале образуются полиамидокислоты, а при последующей их дегидратации — полиимиды:



Полиимиды не растворимы в воде и органических растворителях, поэтому полиимидные лаки перерабатывают в виде растворов полиамидокислот в диметилформамиде, диметилацетамиде, N-метил-2-пирролидоне и других растворителях. При термической обработке лаковой пленки полиамидокислоты циклизуются с образованием имидных циклов с выделением воды. Раствор полиамидокислоты при хранении нестабилен, поэтому его рекомендуют хранить при температуре до 5 °С.

Полиимиды относят к числу наиболее нагревостойких полимеров. При 500 °С полиимидная пленка вдвое прочнее, чем пленка полиэтилена при 20 °С. Деструкция полиимида протекает при температуре выше 400 °С, пленка из этого полимера не плавится и не размягчается до 800 °С.

Наряду с высокой нагревостойкостью полиимиды обладают исключительной холодостойкостью: при криогенных температурах, вплоть до –269 °С, их механические свойства практически не изменяются. Полиимиды характеризуются высокой стойкостью к органическим растворителям, маслам и разбавленным кислотам, но недостаточной к щелочам и перегретому пару, под действием которых они гидролизуются.

На основе полиимидов получают эмалевую изоляцию проводов и пленки, используемые в качестве пазовой изоляции и изоляции обмоточных проводов. Для изготовления проводов с полиимидной изоляцией и полиимидных пленок применяют лаки (растворы полиамидокислоты). В процессе нанесения эмалевой изоляции растворитель испаряется, полиамидокислота подвергается циклизации (имидизации). Пленки получают поливом лака на вращающийся барабан. После удаления растворителя образуется полиамидокислотная пленка, а после окончательной термической обработки — имидизированная пленка. Лаки на основе полиамидокислот используют также в качестве связующих слоистых стекловолоконистых материалов и пропиточных составов для цементации обмоток, выполненных из проводов с полиимидной изоляцией.

Технология нанесения лака на провода и получения эмалевой пленки такая же, как и при применении других лаков. Но для полного замыкания имидного цикла и удаления воды при термообработке на провод необходимо наносить более тонкие покрытия, запекать их при более высокой температуре и более продолжительное время (при меньших скоростях эмалирования).

По стойкости к тепловым воздействиям провода с эмалевой полиимидной изоляцией значительно превосходят все виды известных в настоящее время эмалированных проводов. Они могут длительно эксплуатироваться при температуре до 240 °С (температурный индекс 220) и ограниченное время до 300 °С и выше. Эмалевая изоляция не продавливается при действии нагрузки на перекрещивающиеся провода при 245 °С, тогда как сам провод при этом деформируется. Изоляция проводов имеет исключительно высокую стойкость к тепловым ударам: на проводах, намотанных на цилиндрах того же диаметра, не обнаруживаются трещины в изоляции после выдержки в течение 1 ч при 425 °С. Полиимидная изоляция превосходит все виды эмалевой изоляции по радиационной стойкости.

Типичный пропиточный электроизоляционный лак на основе полиимида имеет сухой остаток 12 %. Растворитель — смесь N-метил-2-пирролидона, диметилацетамида и толуола. Сушка лака производится при высокой температуре в течение продолжительного времени (обычно температуру повышают ступенчато).

Стеклолакоткани на основе полиимидов имеют электрическую прочность 40 МВ/м, диэлектрическую проницаемость 3,5 (при 25 °С и 10^3 Гц), тангенс угла диэлектрических потерь при тех же условиях равен 0,006, удельное объемное сопротивление — 10^{12} Ом · м.

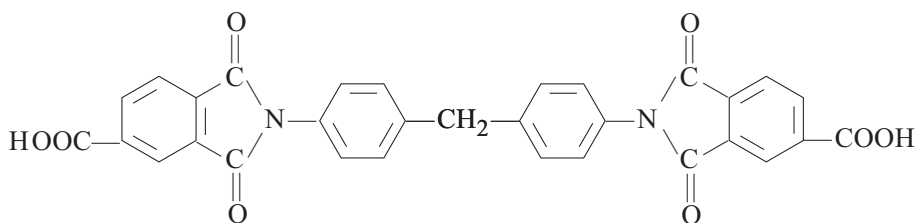
Пленки из полипиромеллитимида, применяемые для пазовой изоляции, по механическим свойствам близки к полиэтилентерефталатным. Они очень гибки: их можно изогнуть без разрушения вокруг стержня небольшого диаметра при $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$. В интервале $20\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ относительное удлинение при разрыве составляет $70\text{--}90\%$. Разрушающее напряжение при растяжении при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $160\text{--}180\text{ МПа}$, при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $90\div 120\text{ МПа}$.

Полиимидные пленки выпускают с клеящим (спекающимся) слоем на основе фторсополимеров, в частности сополимера тетрафторэтилена и гексафторэтилена. Такие пленки образуют сплошную (склеенную) изоляцию на проводах при нагревании изолированного провода.

2.9.3. Полиэфиримиды и полиамидимиды

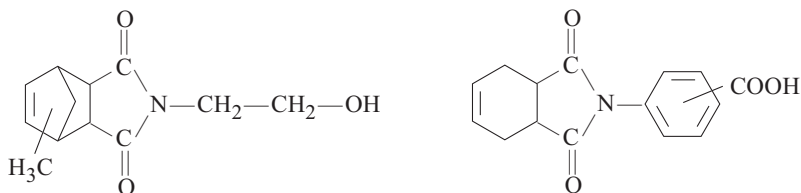
Полиэфиримиды представляют собой полимеры, содержащие имидные и сложноэфирные составные звенья. Различают линейные регулярные и разветвленные нерегулярные полиэфиримиды. Первые получают так же, как и полиимиды, используя в качестве исходных компонентов диангидриды тетракарбоновых кислот или диамины, содержащие в структуре сложноэфирные группы. Линейные регулярные полиэфиримиды имеют те же недостатки, что и полиимиды (трудность переработки, малая стабильность растворов полиэфирамидокислот, необходимость использования при получении достаточно дорогих и токсичных растворителей, более низкая по сравнению с ароматическими полиимидами термостойкость). Поэтому такой тип полимеров ограниченно применяют в электроизоляционной технике (в основном для получения пленочных материалов).

Значительно большее практическое применение в электроизоляционной технике нашли нерегулярные разветвленные полиэфиримиды, получаемые модифицированием разветвленных полиэфиров терефталевой, малеиновой и другими кислотами. В качестве модифицирующих агентов обычно используют гидроксил- или карбоксилсодержащие имидные соединения. Примером такого соединения может быть продукт взаимодействия 4,4'-диаминодифенилметана и тримеллитового ангидрида структуры:



Этот олигомер при взаимодействии с олигоэфиром на основе этиленгликоля, глицерина и диметилтерефталата дает разветвленный полиэфиримид, используемый для изготовления лаков для эмалирования проводов (например, ПЛ-955) и пропиточных лаков (например, ИД-9152).

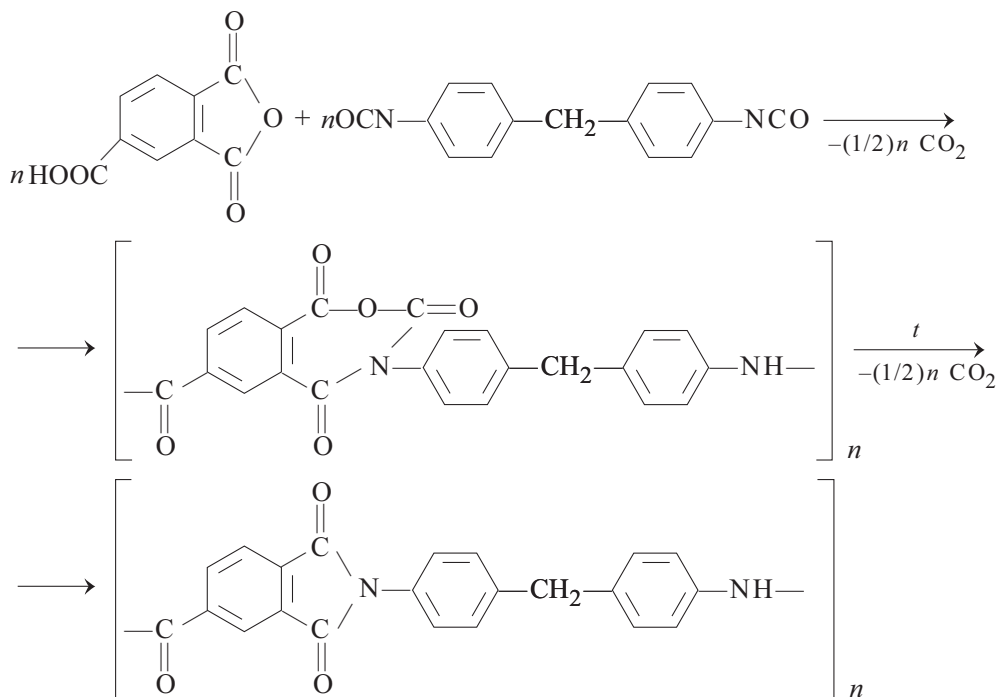
Для модифицирования пригодны не только дифункциональные, но и монофункциональные имидные соединения, например:



По нагревостойкости полиэфиримиды превосходят полиэфирсы, но уступают полиимидам. Модификацией олигоэфирмалеинатов имидными фрагментами получают ненасыщенные полиэфиримиды, применяемые в качестве пропиточных составов без растворителей (компаунды Элпласт 155, 180, 220) и связующих для пластиков.

Полиамидимиды — полимеры, содержащие в цепи одновременно амидные и имидные звенья. Различают регулярные линейные и нерегулярные разветвленные полиамидимиды, но последние не нашли практического применения.

Поламидимиды могут быть получены различными способами, однако промышленный способ основан на взаимодействии тримеллитового ангидрида с ароматическими диизоцианатами в среде полярного растворителя. Процесс протекает по двухступенчатой схеме:



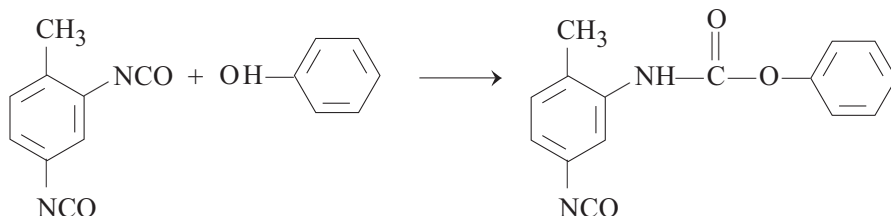
Полиамидимиды эксплуатируют при температуре до 220 °С. Их используют в качестве покровных и пропиточных лаков, лаков для эмалирования проводов (лаки АД-9113, ПАИ-200), связующих для слоистых пластиков. Лаковые покрытия химически стойки, стойки к термоударам, к воздействию радиации.

Эмальпровода с полиамидимидной изоляцией марки ПЭТ-200 используют для изготовления обмоток двигателей, работающих в особо тяжелых условиях. На практике часто возникает необходимость значительного повышения механической прочности эмалированных проводов на основе модифицированных полиэфиров. В этом случае на эмальпровод накладывают второй изоляционный слой.

2.9.4. Полиуретаны

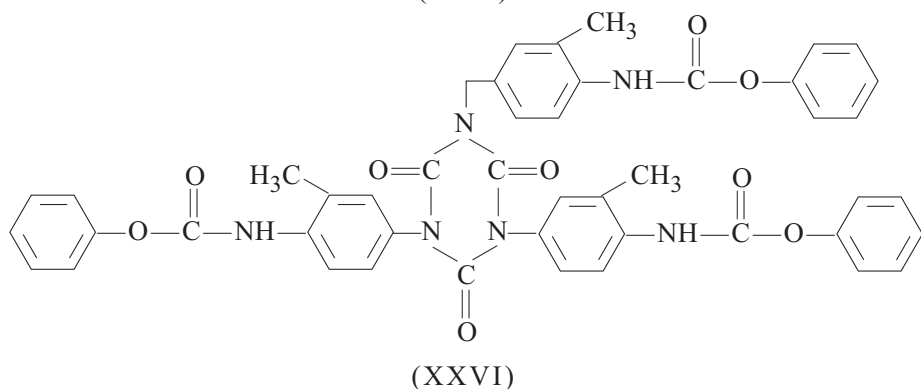
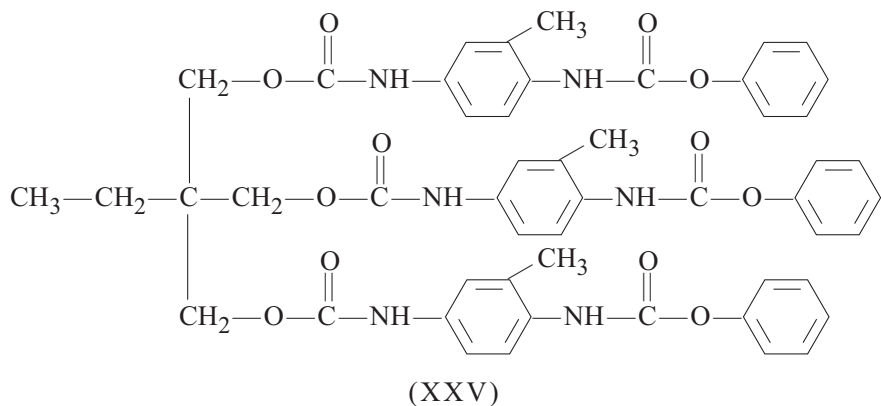
Полиуретаны — высокомолекулярные соединения, содержащие повторяющиеся уретановые группы (—O—CO—NH—) в основной цепи макромолекулы. Их получают взаимодействием гликолей или гидроксилсодержащих простых или сложных полиэфиров с диизоцианатами или полиизоцианатами. Реакция не сопровождается выделением побочных продуктов:

Для получения ароматических полиуретанов используют толуилендиизоцианат, который для снижения его токсичности блокируют фенолом:



Образующееся соединение — толуилендиизоцианат, блокированный фенолом (монофенилуретан). В обычных условиях он стабилен и нетоксичен. Выше 140 °С монофенилуретан диссоциирует на фенол и диизоцианат; последний вступает в реакции, характерные для изоцианатов. Исходный толуилендиизоцианат кроме 2,4-изомера может содержать 20 или 35 % 2,6-толуилендиизоцианата, реакционная способность которого меньше таковой для 2,4-толуилендиизоцианата. Поэтому при получении полиуретанов электротехнического назначения предпочитают использовать 100 %-ный 2,4-толуилендиизоцианат.

Для получения лаков обычно применяют изоцианаты, связанные по двум изоцианатным группам:



Триизоцианат (XXV) представляет собой продукт взаимодействия триметилпропана и монофенилуретана; тример толуилендиизоцианата, блокированный фенолом (XXVI), является продуктом тримеризации монофенилуретана при 100 °С в присутствии катализатора. Триизоцианат (XXV) применяют при получении полиуретановых эмаль-лаков; тример (XXVI) используют при производстве пропиточных составов для повышения их нагревостойкости.

При эмалировании проводов используется способность блокированных изоцианатов при температуре пленкообразования (400—500 °С) отщеплять фенол и вступать в реакцию с гидроксилсодержащими соединениями. Лак для эмалирования проводов получают растворением блокированного изоцианата и полиэфира в органическом растворителе. Для получения пространственного полимера полиэфир должен быть трифункциональным, т.е. содержать в одной молекуле не менее трех гидроксильных групп. В качестве растворителей обычно используют смесь фенолов с ароматическими углеводородами.

Основным достоинством проводов с полиуретановой изоляцией является способность их облуживаться без удаления изоляции, поскольку при температуре плавления припоя полиуретан разлагается на жидкие и газообразные продукты. Полиуретановые провода по нагревостойкости превосходят поливинилацеталевые лаки, но уступают полиэфирным. За рубежом изготавливают полиурета-

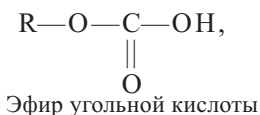
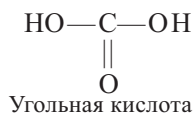
новые эмаль-лаки с различными температурными индексами (до 180 °С). Основным недостатком полиуретановых проводов является низкая стойкость к нагреву в режиме короткого замыкания, когда полиуретановая изоляция размягчается. Однако из-за этого свойства эмаль-лаки в то же время имеют преимущество перед другими лаками, поскольку пайка проводов может осуществляться без предварительного облуживания.

На основе полиуретанов производят полиуретановые заливочные компаунды, которые применяют в радиотехнической промышленности и приборостроении. Их достоинство — отсутствие выделения летучих при взаимодействии компонентов. В состав полиуретановых компаундов входят толуилендиизоцианат и касторовое масло, содержащее гидроксильную группу в жирно-кислотном остатке. Отвержденные компаунды обладают хорошей морозостойкостью и эластичностью. Их недостатки — малая механическая прочность и ухудшение диэлектрических свойств при повышении температуры.

Взаимодействием диизоцианатов и полиэфиров с концевыми гидроксильными группами получают полиуретановые каучуки. Вулканизация полиуретановых каучуков основана на взаимодействии свободных изоцианатных групп с функциональными группами, содержащими подвижный атом водорода (гидроксилы, первичные и вторичные амины и т.п.), а также взаимодействием макро-радикалов, образующихся под действием перекисных соединений.

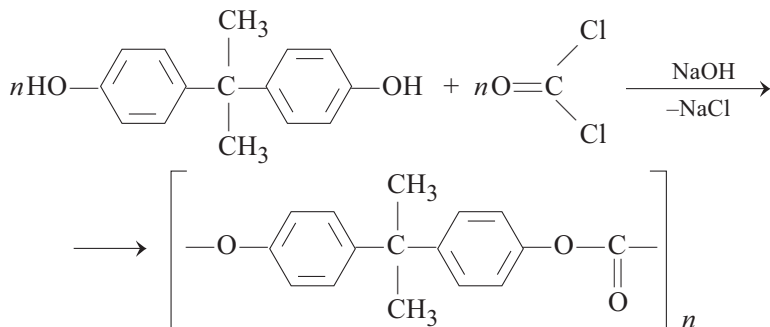
2.9.5. Поликарбонаты

Поликарбонаты общей формулы $[-O-R-O-C(O)-]_n$ представляют собой полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений:

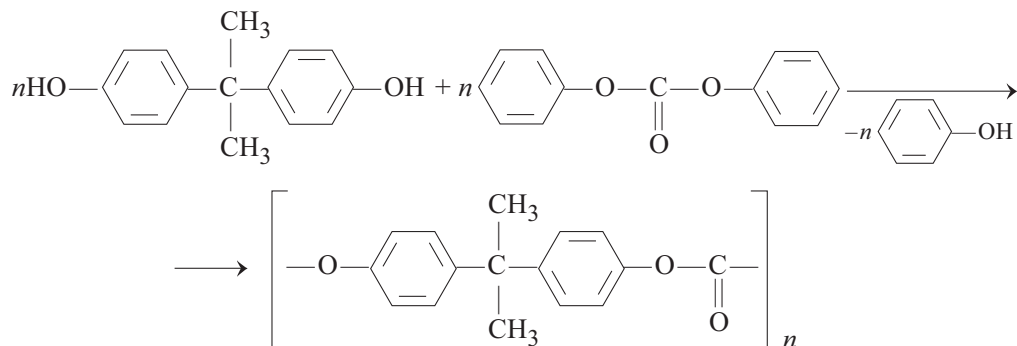


где R — алифатический или ароматический радикал.

Наибольший интерес представляют ароматические поликарбонаты, для получения которых используют дифенилолпропан. Одним из способов получения поликарбонатов является воздействие фосгена на дифенилолпропан в щелочном растворе:



При другом способе на расплавленный дифенилолпропан при температуре 150—300 °С действуют эфиром угольной кислоты (дифенилкарбонатом):



Поликарбонаты обладают высокими механическими показателями. Поликарбонатные пленки характеризуются большой гибкостью, прочностью при растяжении и стабильностью размеров под действием нагрузок, допускают длительную эксплуатацию при температуре 130 °С. Водопоглощение их ничтожно мало. Пленки имеют очень высокую электрическую прочность (около 155 МВ/м); их диэлектрические свойства мало изменяются с изменением частоты.

Пленки получают экструзией поликарбоната через щелевидную матрицу с последующей вытяжкой или из раствора путем полива на полированную металлическую поверхность. Поликарбонат растворяется в хлористом метиле или хлороформе.

Пленки из поликарбоната применяют для пазовой изоляции электрических машин в качестве изолирующей обмотки провода, в катушках, трансформаторах и конденсаторах.

Глава третья

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ИЗОЛЯЦИИ

3.1. Полимеризация и поликонденсация

Полимерные материалы для электрической изоляции получают двумя основными способами: полимеризацией и поликонденсацией. Полимеризация — процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором молекула полимера образуется путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, находящемуся в конце растущей цепи. В полимеризацию вступают вещества, содержащие кратные связи $C=C$, $C=O$, $C=N$ и т.д., либо способные раскрываться циклические группировки (оксиды олефинов, циклические простые и сложные эфиры, циклосилоксаны, лактамы и т.п.). В электрической изоляции эти материалы используют в виде пленок, термопластов, волокон и др.

Наиболее широко в электрической изоляции используются продукты поликонденсации. Поликонденсация — это процесс синтеза высокомолекулярных соединений путем взаимодействия би- или полифункциональных мономеров и (или) олигомеров, обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта, аммиака, галогеноводорода и т.п.).

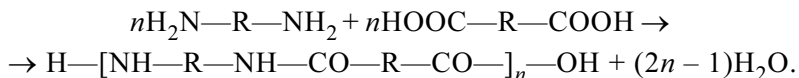
Поликонденсация бифункциональных мономеров называется линейной. Поликонденсация, в которой участвует хотя бы один мономер, имеющий более двух функциональных групп, — трехмерной (образуются соответственно линейные и сетчатые полимеры). По типу и числу участвующих в реакции мономеров различают гомополиконденсацию (участвует минимально возможное число типов мономеров — один или два) и сополиконденсацию.

Поликонденсация — ступенчатый процесс, при котором мономеры, взаимодействуя друг с другом, исчерпываются на сравнительно ранней стадии реакции, а высокомолекулярный полимер образуется обычно в результате реакций ранее образовавшихся олигомеров и полимерных цепей при глубине превращения функциональных групп, близкой к 100 %.

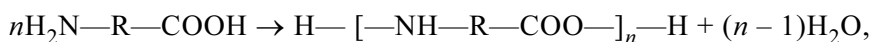
В качестве мономеров в поликонденсации используют соединения, содержащие в молекуле не менее двух функциональных групп. Их можно разделить на три основных типа:

1. Мономеры, например диамины, дикарбоновые кислоты, дихлорангидриды дикарбоновых кислот, содержащие в молекуле одинаковые функциональные группы, не способные в определенных условиях реагировать между собой.

Полимер в этом случае образуется в результате поликонденсации разных мономеров, способных взаимодействовать друг с другом:

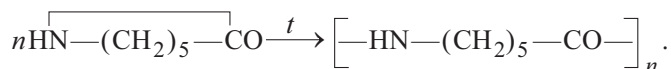


2. Мономеры, например, содержащие одинаковые функциональные группы, способны реагировать друг с другом, приводя к образованию полимера:



где R — алифатический фрагмент.

3. Полимеризацией мономеров, имеющих одинаковые функциональные группы, например, лактамов:



К конденсационному типу реакций можно отнести каталитическую гомоконденсацию эпоксидных смол и образование простых полиэфиров.

Для поликонденсации наиболее широко применяют мономеры с карбокси-, amino-, гидрокси-, эпокси-, сложноэфирными, ангидридными, изоцианатными и другими функциональными группами. В отличие от полимеризации, при которой для получения определенного полимера обычно достаточно одного мономера, поликонденсационные полимеры можно синтезировать из мономеров с самыми разнообразными функциональными группами. Например, при получении сложных полиэфиров гидроксилсодержащие мономеры могут быть заменены на галогенсодержащие или сложноэфирные, а вместо карбоновых кислот можно использовать их хлорангидриды, эфиры, соли, ангидриды и т.п. Варьированием типов мономеров с одной и той же функциональной группой можно получать полимеры с различными свойствами.

При поликонденсации функциональные группы мономеров, олигомеров и полимеров расходуются не только на рост цепи, но и на побочные реакции (реакции с примесями или специально введенными в процесс веществами, декарбоксилирование дикарбоновых кислот), что лимитирует массу образующегося полимера.

При поликонденсации также возможны циклизация и обменные реакции. Возможность циклизации определяется факторами:

- снижения вероятности образования цикла по мере увеличения его размера;
- по мере увеличения размера цикла вплоть до 6-членного происходит снижение его напряженности, а затем с 6 до 11 — ее увеличение; последующее увеличение размера приводит вновь к снижению напряженности.

Обменные реакции применяют при получении гомо- и сополимеров, например при синтезе алкидных смол на основе натуральных масел (переэтерификация масел глицерином), при синтезе полиэтилентерефталата, полиэфиров и их модификаций для эмаль-лаков переэтерификацией диметилтерефталата гликолями.

В промышленности поликонденсацию проводят тремя основными способами: в расплаве, в растворе и на поверхности раздела двух фаз. Поликонденсацию в расплаве осуществляют при высоких температурах (200—300 °С) в атмосфере инертного газа для предотвращения побочных реакций. Для удаления образующихся побочных продуктов иногда синтез проводят при пониженном давлении. По окончании поликонденсации расплав измельчают при охлаждении (гранулят) или растворяют в органических растворителях (лаки, связующие для эмалей и герметиков) и реакционноспособных мономерах (компаунды).

Поликонденсацию в растворе проводят при низких температурах, как правило, периодическим методом. Этот способ применяют, когда исходные вещества и конечный продукт неустойчивы при высоких температурах.

При синтезе полимеров в расплаве и растворе, когда побочным продуктом реакции является вода, для ее удаления и снижения температуры синтеза используют азеотропные смеси (например, толуол—вода, ксилол—вода). Эти смеси имеют температуру кипения ниже, чем составляющие ее компоненты. После конденсации жидкость разделяется на два слоя — органический растворитель и воду. Органический растворитель возвращают в реактор и таким образом осуществляют эффективное удаление воды из зоны реакции.

Поликонденсация на поверхности двух несмешивающихся фаз является новым способом. В качестве фаз можно использовать ароматический растворитель, в котором растворяется исходный мономер одного типа, и воду, в которой растворяется другой мономер. Поликонденсация протекает на поверхности двух несмешивающихся фаз с большой скоростью при низких температурах, причем образующийся полимер в виде пленки непрерывно извлекается из реакционной среды. Образующиеся полимеры имеют наибольшую молекулярную массу по сравнению с полимерами, получаемыми другими способами поликонденсации. Таким путем можно синтезировать полиэферы, полиуретаны, полимочевины и другие высокомолекулярные соединения.

Выбор способа проведения поликонденсации определяется физико-химическими свойствами исходных веществ и образующихся полимеров, технологическими требованиями и др. Поликонденсацию используют для получения сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, фенольных смол и др., некоторых типов кремнийорганических полимеров, полимеров со специальными свойствами, главным образом, тепло- и термостойких.

3.2. Оборудование для производства конденсационных полимеров

Универсальная реакторная линия для производства конденсационных полимеров и продуктов на их основе (лаков, растворов полимеров, компаундов и др.) состоит из следующего оборудования (рис. 3.1):

- реактора, в котором непосредственно осуществляется технологический процесс (синтез);

- смесителя, в котором продукт, полученный в результате синтеза, растворяют (доводят) до требуемых показателей;
- поста загрузки — комплекта оборудования и емкостей, через которые сырьевые материалы поступают в реактор или смеситель;
- холодильника или дефлегматора, в котором пары выделяющихся в результате реакции жидких веществ конденсируются и охлаждаются;

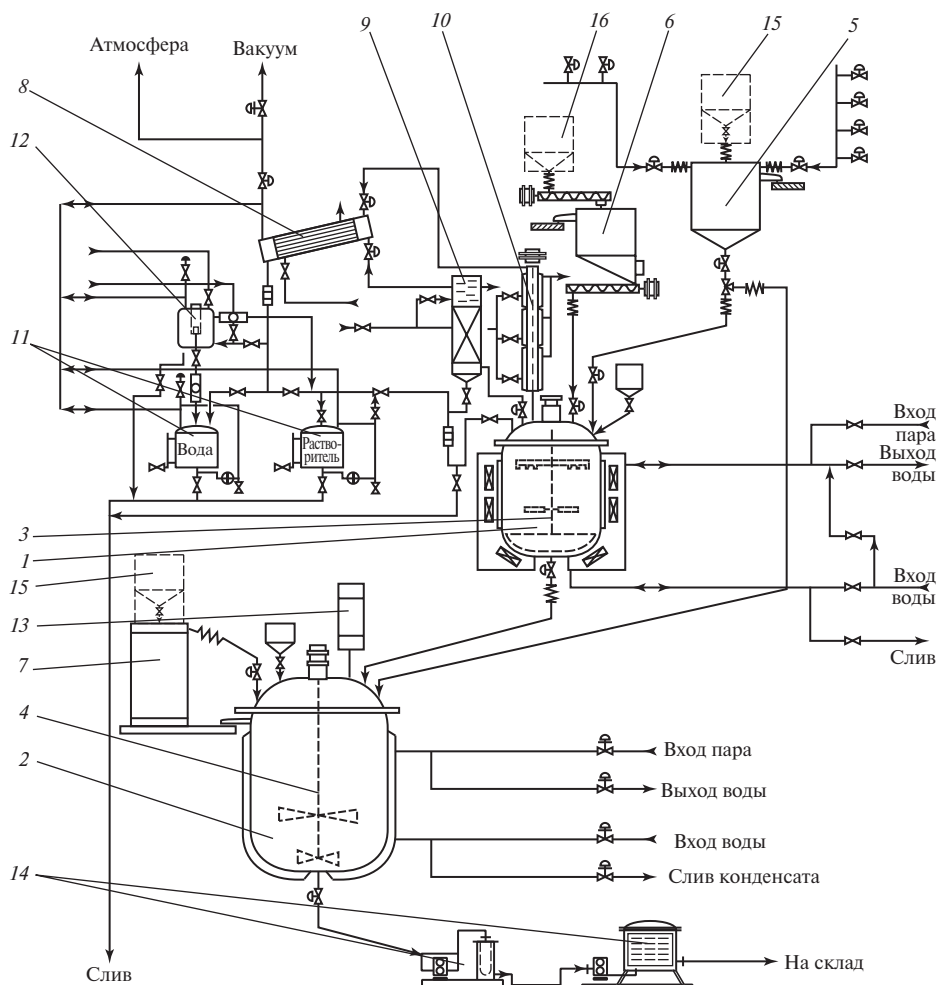


Рис. 3.1. Принципиальная схема универсальной реакторной линии:

1 — реактор; 2 — смеситель; 3 — мешалка реактора; 4 — мешалка смесителя; 5 — мерник жидких веществ; 6 — мерник сыпучих веществ; 7 — пост загрузки жидких смесителей; 8 — наклонный теплообменник; 9 — разделительная колонна; 10 — дефлегматор; 11 — сборники отгона летучих веществ; 12 — флорентина; 13 — теплообменник-конденсатор; 14 — фильтровальные установки; 15 — передвижные бункеры жидких веществ; 16 — передвижной бункер сыпучих веществ

- флорентины (разделительной емкости), в которой несмешивающиеся или плохо смешивающиеся жидкие вещества разделяются по удельному весу;
- фильтрационной установки, в которой происходит отделение продукта от механических примесей.

Принцип работы универсальной полуавтоматической линии для производства лаков и смол состоит в следующем. Все необходимые сырьевые материалы подают на пост загрузки, который состоит из поста загрузки жидких веществ и поста загрузки твердых веществ. Жидкие вещества, не требующие разогрева и используемые в значительных количествах (обычно более 1 т на синтез), закачиваются в мерники жидких веществ по трубопроводам со станции перекачки (склада) жидких веществ.

Мерник жидких веществ — это емкость, установленная на тензометрических датчиках, подключенных к наборному устройству и системе автоматического отключения, позволяющего задавать требуемое количество жидкого продукта и автоматически перекрыть трубопровод заправки, когда достигнута необходимая масса продукта.

Жидкие вещества, требующие нагрева или используемые в количествах 250—1000 кг, подают на пост загрузки жидких веществ в передвижных бункерах. Бункер устанавливают кран-балкой на специальную платформу, подключают гибким шлангом или металлорукавом с быстро съемными фитингами к весовому мернику и необходимое количество жидкого вещества сливают в мерник. При загрузке малых количеств жидких веществ (менее 50 кг) используют специальные емкости небольшого размера, смонтированные на крышке реактора (смесителя) и соединенные с ними через запорное устройство (кран). Заранее взвешенное вещество загружают в емкость малых добавок, которую закрывают крышкой, затем в нужный момент открывают кран и вещество стекает в реактор или смеситель.

Твердые вещества в количестве более 10 кг обычно загружают в мерник твердых веществ — металлическую емкость, установленную на тензометрических датчиках и оборудованную пневмовибратором, электронным устройством увеличения массы, запирающим устройством, шнековым дозатором. Доставляют твердые вещества на пост загрузки твердых веществ в металлических бункерах конической формы, оборудованных снизу запорным устройством в виде шиберов и устройством для закрепления вибратора на боковой стенке. Бункер с твердым веществом ставят кран-балкой на специальную платформу. Платформа оборудована устройствами захвата горловины бункера, открывания (закрывания) шиберов на бункере и шнеком-дозатором, перемещающим вещество из бункера в весовой мерник.

Твердые вещества в количествах менее 10 кг обычно загружают в предварительно диспергированном или растворенном состоянии в подходящих дисперсионных средах или растворителях по схеме загрузки жидких веществ соответствующего количества.

Из весовых мерников необходимое количество жидких и твердых веществ поступает в реактор, где осуществляется синтез полимера.

Реактор — аппарат цилиндрической формы со сферическим дном и крышкой, оборудован:

- системой обогрева (электрической или с помощью теплоносителя);
- системой охлаждения (водяного или с помощью теплоносителя);
- мешалкой для равномерного распределения реагентов и минимизации градиентов температуры в реакционной массе;
- контуром дефлегмации — оборудованием, обеспечивающим удаление побочных продуктов реакции (воды, метанола и др.). Контур состоит из нескольких, связанных между собой трубопроводами холодильников, разделительной колонны, флорентины, емкостей-сборников;
- системой подачи инертного газа для предотвращения окислительных процессов при проведении реакции кислородом воздуха;
- системой вакуумирования для интенсификации отгона летучих веществ из реакционной массы, что способствует снижению температуры протекания отдельных фаз реакции;
- устройствами для отбора проб из реактора для контроля технологического процесса поликонденсации;
- сливным устройством, запорным механизмом, закрывающим (открывающим) сливное отверстие в реакторе.

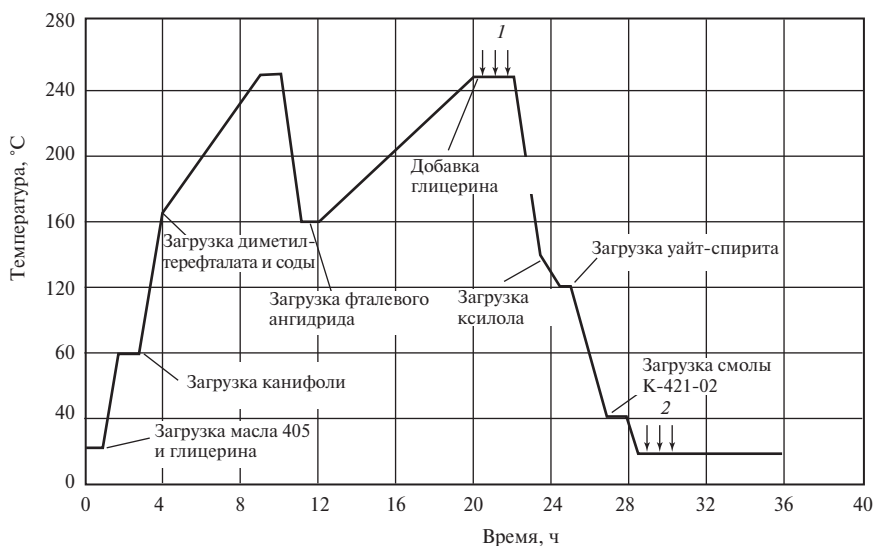


Рис. 3.2. Диаграмма производства лака МЛ-92:

1 — пробы на кислотное число (норма не более 18 кг КОН/г). Вязкость (55 %-ный раствор основы лака в смеси уайт-спирит + ксилол) не более 60 с; 2 — пробы на определение массовой доли нелетучих веществ (норма 50—55 %) и вязкости (25—50 с)

В реакторе осуществляют синтез полимера, расплав или раствор которого после получения положительного результата технологического контроля сливают в смеситель. Смеситель, аппарат цилиндрической формы со сферическим дном и крышкой, оборудован:

- системой обогрева (обычно с помощью теплоносителя);
- системой водяного охлаждения;
- мешалкой для перемешивания раствора полимера;
- флегмовым холодильником для возврата в смеситель испаряющихся растворителей;
- постом загрузки жидких компонентов (аналогичен посту загрузки жидких компонентов в реактор);
- системой взвешивания на тензометрических датчиках;
- сливным устройством.

В смесителе расплав или раствор полимера доводят до требуемых показателей растворителями. При необходимости вводят отвердители, ингибиторы и другие целевые добавки. После получения характеристик, соответствующих требованиям регламента, продукт сливают для фильтрации. Для этого смеситель подключают к фильтрационной установке, которая отделяет лак от механических примесей (точность фильтрации задается фильтровальным элементом, обычно в пределах от 1 до 500 мкм). После фильтрации готовый лак либо расфасовывается, либо перекачивается в емкости хранилища. Технологический процесс отображают в виде диаграммы (рис. 3.2).

3.3. Связующие для производства слюдяной изоляции и композиционных материалов

Для производства слюдяной изоляции и композиционных материалов используют полиэфирные и кремнийорганические лаки. Однако эти связующие постепенно заменяют на компаунды, применение которых позволяет в ряде случаев улучшить технические характеристики готового продукта, существенно улучшить экологические условия производства (отсутствие летучих растворителей) и повысить производительность оборудования.

Глифталевые (алкидные) смолы, ранее широко применявшиеся в производстве, заменяют на другие типы связующих. В настоящее время глифталевые смолы применяют в виде лаков — ГФ-9166 БС и ГФ-1350.

Лак ГФ-9166 БС используют в производстве миканитов марок ГМС и ГФС, стекломиканитов марок ГМС-ТТ и ГФС-ТТ, стекломикалент марок ЛМС-ТТ и ЛФС-ТТ. Лак представляет собой раствор продукта конденсации льняного масла, глицерина, канифоли и фталевого ангидрида. Смола ГФ-1350 представляет собой полиэфир на основе глицерина и фталевого ангидрида.

При производстве коллекторных миканитов вместо глифталевых смол используют полиэфирную смолу ТФП-18 в виде 24—28 %-ного раствора в орга-

ническом растворителе. Это позволило повысить класс нагревостойкости связующего от 130 до 155 °С и изготавливать миканиты марок ФФГ, ФФГ-СБ, ФФГ-А, ФМГ, ФМГ-А, ФФП, ФФП-А, ФМП, ФМП-А, ПФГ, ПМГ и ММГ. Лак ТФП-18 также используют при производстве пленко- и синтокартона. Лак ТФП-18С с массовой долей нелетучих 24—28 % используют при изготовлении слюдопласта ФИФП-ТПл и ФИФП-А-Пл.

Синтез смолы ТФП-18 осуществляют на реакторной линии (см. рис. 3.1). В реактор загружают 44,4 в.ч. диметилтерефталата, 18,6 в.ч. пентаэритрита, 3,4 в.ч. этиленгликоля и уксусно-кислый цинк (0,05 % массы диметилтерефталата). При 130 °С расплавляют реакционную массу. При работающей мешалке реактора медленно поднимают температуру до 180 °С и выдерживают до получения прозрачной пробы на стекле. В результате (перезэтерификации, или обменной реакции) выделяется метанол, который отгоняют через наклонный конденсатор в приемник дистиллята. При получении прозрачной пробы на стекле отключают обогрев и постепенно порциями вводят 33,6 в.ч. фталевого ангидрида. При температуре 155 ± 5 °С реакционную массу выдерживают до получения времени желатинизации при температуре 250 °С (1 г пробы) в течение 2—4 мин. Готовую смолу сливают тонким слоем в противень, охлаждают и измельчают.

Для синтеза полиэфирной смолы ТФ-82, применяемой в виде 26 ± 2 %-ного раствора в органическом растворителе в производстве пленкоэлектрокартона и пленкосинтокартона, используют производные фталевой кислоты и смесь гликолей по аналогии с вышеприведенной технологией производства ТФП-18. Конечный продукт обладает высокоэластическими свойствами и не поддается измельчению в охлажденном состоянии. Поэтому расплав готового продукта продавливают через тонкие отверстия с одновременным принудительным охлаждением образующихся стержней полимера водой и нарезкой в виде гранул.

Полиэфирный лак ПЭ-942 используют в производстве ряда слюдинитовых и композиционных материалов: гибкого миканита марки ГМЭ, стеклослюдопласта и стеклопленкослюдопласта серий ГИП, пленкостеклослюдинита марки ГСП, пленкостеклоткани Г-ТП-2 Пл и стеклоткани серии ЛСП. Полиэфир представляет собой продукты соконденсации себаценовой кислоты с эпоксидной смолой ЭД-16 с добавкой меламинаформальдегидной смолы (для лака ПЭ-942), адипиновой кислоты с эпоксидной смолой ЭД-16 с добавкой меламинаформальдегидной смолы (для лака ПЭ-942А); адипиновой и олеиновой кислот с эпоксидной смолой ЭД-16 с добавкой меламинаформальдегидной смолы (для лака ПЭ-942М).

Основа лаков — насыщенный полиэфир, в качестве отвердителя выступает меламинаформальдегидная смола. Основные характеристики лаков представлены в табл. 3.1.

Процесс синтеза полиэфира для лака ПЭ-942 может быть представлен следующей схемой:

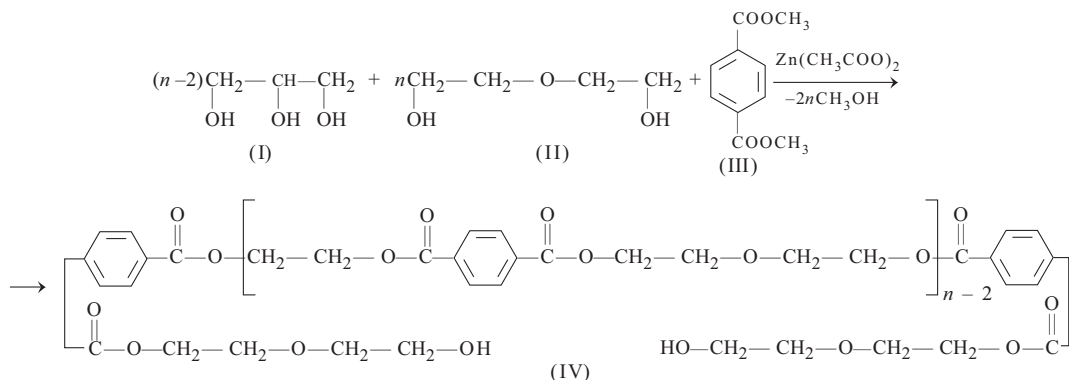
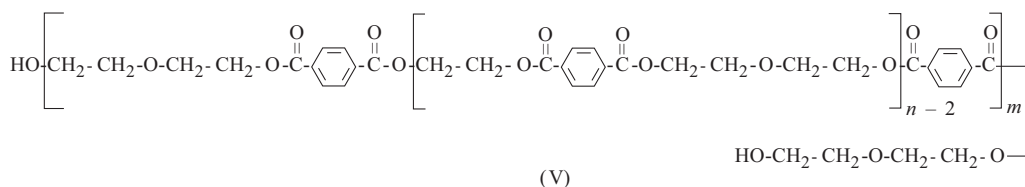


Таблица 3.1

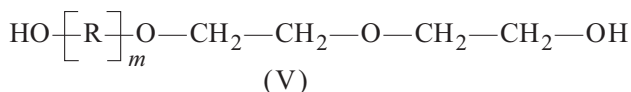
Основные характеристики лаков ПЭ-942, ПЭ-942А, ПЭ-942М

Показатель	Требование ТУ для лаков	
	ПЭ-942, ПЭ-942М	ПЭ-942А
Внешний вид лака	Однородный прозрачный раствор. Допускается опалесценция	
Внешний вид пленки лака	Стеклоткань, пропитанная лаком, должна иметь ровную, гладкую поверхность. Не допускаются местные нарушения лаковой пленки при втором покрытии	
Наличие механических включений	Отсутствие	
Массовая доля нелетучих веществ, %	50 ± 2	
Вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре 20 ± 0,5 °С, с	40—80	50—100
Продолжительность высыхания пленки лака при температуре 180 ± 2 °С, мин, не более	60	
Пробивное напряжение пленки лака, кВ, не менее:		
при температуре 15—35 °С и относительной влажности воздуха 45—75 %	7	
при температуре 155 ± 2 °С	3,5	
после перегиба и прокатки валиком, оказывающим усилие 20 Н	4	
после выдержки в течение 24 ч при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности 93 ± 2 %	2,5	

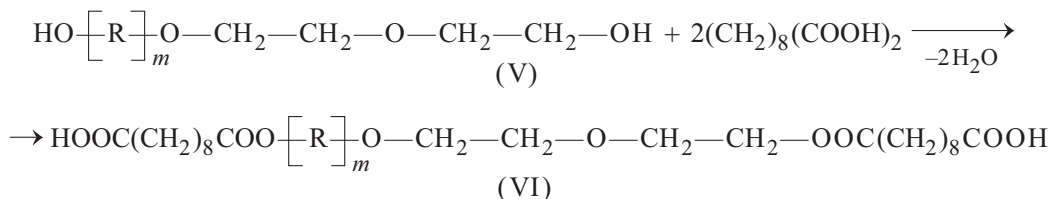
В результате перэтерификации диметилтерефталата (III) смесью глицерина (I) и диэтиленгликоля (II) при температуре 175 °С образуется олигомер примерного состава (IV). При температуре 190—210 °С процесс конденсации продолжается с образованием более высокомолекулярного олигоэфира (V):



или в сокращенном виде:



Олигоэфир (V) этерифицируют себациновой кислотой, получая элигоэфир (VI) с концевыми карбоксильными группами:



На заключительной стадии синтеза полиэфира (VI), в сущности представляющий собой дикарбоновую кислоту, конденсируют с эпоксидной смолой, которая встраивается между двумя молекулами олигоэфира (VI) с образованием более высокомолекулярного олигоэфира с концевыми карбоксильными группами.

Процесс отверждения связующего протекает при температуре 180 °С путем образования сложноэфирных связей между концевыми карбоксильными группами олигоэфира и метилольными ($-\text{CH}_2\text{OH}$) группами меламиноформальдегидной смолы.

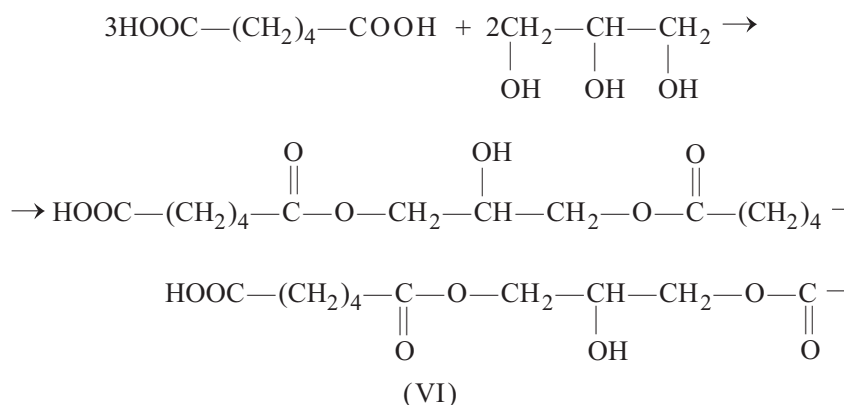
Лак ПЭ-934С — это однородный прозрачный раствор от желтого до темно-коричневого цвета без механических включений. Лак применяют для изготовления стеклослюдинитовых лент марок ЛСЭП, ЛСУ, ЛСК, ЛСКН, Элизтерм 155 ТПл, ЛСЭК, пленкослюдинита ГСП и миканита ФФК. Полимерная основа лака представляет собой смесь продукта конденсации адипинового полиэфира АД-1 и эпоксидной смолы ЭД-16 с кремнийорганическим лаком КО-810 и бутанолизированной крезолоформальдегидной смолой РБ. Основные характеристики лака представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Основные характеристики лака ПЭ-934С

Показатель	Значение
Массовая доля нелетучих веществ, %	50±2
Вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре 20 ± 0,5 °С, с	27—45
Продолжительность высыхания пленки лака при температуре 155 ± 2 °С, ч, не более	2
Кислотное число, мг КОН/г, не более	10
Термоэластичность пленки лака при температуре 180 ± 2 °С, ч, не менее	48
Электрическая прочность, кВ, не менее:	
при температуре 15—35 °С и относительной влажности воздуха 45—75 %	70
при температуре 155 ± 2 °С	25
после выдержки в течение 24 ч при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности 93 ± 2 %	40
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:	
при температуре 15—35 °С и относительной влажности воздуха 45—75 %	5 · 10 ¹²
при температуре 155 ± 2 °С	1 · 10 ⁷
после выдержки в течение 24 ч при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности 93 ± 2 %	1 · 10 ¹⁰
Просыхание лака в толстом слое, ч	Полное 7—8

Адипиновый полиэфир АД-1 (VII) представляет собой продукт конденсации глицерина с адипиновой кислотой:



Соконденсацию полученного олигоэфира с эпоксидной смолой ЭД-16 проводят при температуре 135 °С в течение 4—6 ч. Сополимер растворяют в органическом растворителе и прибавляют лак КО-810 и смолу РБ.

В качестве клеящих составов используют растворы каучуков в органических растворителях. Раствор натурального каучука (2,5—3,5 %) в толуоле используют в производстве стеклослюдинитовых лент типа ЛСК, Элизтерм, Элпор, ЛСЭК для подклейки слюдяной бумаги к стеклоткани. Для подклейки пленки к слюдяной бумаге, а также при производстве Лавитерма используют раствор полиуретанового каучука марки СКУ-8М (26 %-ный раствор в ацетоне).

Применение кремнийорганических связующих для производства слюдопластов и композиционных материалов обусловлено их высокой нагревостойкостью (класс нагревостойкости Н и выше). Полиметилфенилсилоксановая смола К-42 используется в производстве пленкостеклослюдинита ГСП, стеклослюдинитовых лент марок ЛСЭП, ЛСУ, ЛСК, ЛСКН, ЛСЭК и миканита ФФК. Лак КО-978, представляющий собой раствор полиорганосилоксановой смолы с добавлением полиалюмоорганосилоксана в толуоле, применяют в производстве стеклослюдопластов марки ГИК, слюдинитов ГСКВ, Г1СК, Г2СК, лент ЛСКВ, ЛСК-Е, ЛСКО-180Т. Этот лак отличается очень высокой нагревостойкостью. Так, ленты ЛСКВ соответствуют классу нагревостойкости 600 °С. Электроизоляционный кремнийорганический лак КО-991-4 используют при производстве стекломикалент марок ЛМК и ЛФК, стеклопленкослюдопласта ГИК-ЛСК-ТТ и полиимидных лент марок Л-ПМК.

Для придания специальных технологических свойств кремнийорганические смолы иногда модифицируют карбоцепными полимерами. Так, лак КО-915Б, модифицированный полиэфиром, применяют в производстве стекломиканитов ГМК и ГФК, микафолия, миканита ГФК, стекломикаленты ЛФК-ТТ, слюдопластов ФИФК и ГИК, слюдинитов Г1СК и Г2СК, лент марок ЛСК и ЛСКО, стеклослюдопластовых лент, обладающих высокими теплостойкостью и влагостойкостью.

Эпоксидные смолы в различном сочетании с другими компонентами широко используются в качестве связующих для производства электроизоляционных композиционных материалов. Так, связующее ЭК-2, представляющее собой раствор синтетического каучука и эпоксидной смолы в органическом растворителе, применяют в производстве имидофлекса и изофлекса.

Для производства профильных стеклопластиков методом пултрузии применяют компаунды, представляющие собой смесь эпоксидной смолы, ангидрида дикарбоновой кислоты и катализатора отверждения, как правило, аминного типа. Профильный стеклопластик класса нагревостойкости F изготавливают на основе эпоксидиановой смолы с эпоксидным эквивалентом около 180 и *и*-метилтетрагидрофталевого ангидрида; для изготовления упрочненного пластика используют эпоксиноволачные смолы в сочетании с ангидридами норборненового типа. Иногда используют смеси модифицированных ненасыщенных олигоэфиров с эпоксиангидридными компаундами.

Для производства стеклослюдинитовых лент марки ЛСК используют раствор продукта форконденсации эпоксидиановой смолы с эпоксидным эквива-

лентом примерно 250 и ангидридом норборненового типа в активном разбавителе (например, олигоэфиракрилат ТГМ-3).

Стеклослоистые ленты типа Элизтерм изготавливают на основе олигоэфиримидного компаунда Элпласт 180 ИД.

3.4. Получение связующих для производства слоистых и профильных пластиков

Слоистые пластики представляют собой композиционные материалы на основе полимерного связующего с послойным расположением армирующего наполнителя. Связующими служат синтетические смолы (эпоксидные, полиэфирные, фенолоформальдегидные и другие, а также смеси этих смол), кремнийорганические полимеры, полиимиды, полиамиды, фторопласты, полисульфоны и т.п. В качестве наполнителей используют:

- бумагу или картон из целлюлозных (гетинакс), синтетических (органопластики), асбестовых (асбопластики) и других волокон;
- ткани из хлопчатобумажных, стеклянных, асбестовых (текстолит), углеродных (углепластики), синтетических и других волокон;
- однонаправленные ленты из стеклянных (стеклопластики), углеродных, борных, органических и других волокон, шпон (древесные и слоистые пластики).

Для производства гетинакса, наиболее широко применяемого в электротехнической промышленности, применяют фенолоформальдегидные смолы резольного типа. Для получения этих смол используют фенол (в некоторых случаях крезолы и ксиленолы). Переработка смол на основе крезолов и ксиленолов должна осуществляться на герметичном оборудовании из-за достаточно высокой летучести исходных продуктов, их устойчивого и въедливого запаха, а также низкого порога чувствительности. Если ранее полагали, что электроизоляционные свойства крезолоформальдегидных смол выше, чем фенолоформальдегидных, то в настоящее время говорят о их сопоставимых свойствах. Более того, по механическим свойствам отвержденные резола превосходят соответствующие крезолоформальдегидные смолы, поскольку трикрезол содержит до 60 % изомеров, которые не способны образовывать пространственные полимеры. Этим же объясняется меньшая скорость их перехода в неплавкое состояние. В связи с этим содержание в трикрезоле метакрезола, способного образовывать пространственную сетку при отверждении резолов на основе смеси крезолов, должно быть не менее 40 %.

Фенол представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы, розовеющие на воздухе ($t_{пл} = 40,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 181,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), растворимость в воде составляет 8 %. В щелочных водных растворах растворимость фенола не ограничена. Фенол, поступающий в цистернах, выплавляют непосредственно в них с помощью пара, подаваемого в змеевики. Расплав фенола перекачивают в баки-хранилища, где он непрерывно подогревается по мере расходования в производстве. При температуре выше $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ фенол неограниченно растворяется в воде. Поэтому концентрированный раствор фенола в воде (85—87 %) при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ представляет

собой жидкость, которую удобно хранить и перекачивать по трубопроводам в производство.

Формальдегид используют в виде (40 ± 5) %-ного раствора в воде. Для предотвращения полимеризации формальдегида его растворы стабилизируют метанолом.

Фенолоформальдегидные смолы резольного типа получают в аппаратах, снабженных мешалкой, системой обогрева и конденсатором для конденсации и удаления воды из реакционной массы. В аппарат загружают фенол и формалин в мольном соотношении формальдегид:фенол 1,2:1. Катализатором служит аммиак в количестве 4—5 % массы фенола. После загрузки реакционную массу постепенно нагревают до 60 или 85 °С (в зависимости от типа фенольной смолы), и затем нагрев прекращают. Дальнейшее повышение температуры происходит за счет экзотермической реакции фенола с формальдегидом. При температуре 96—98 °С реакционная масса начинает кипеть. Пары воды, содержащейся в растворе формальдегида и аммиака, а также выделяющейся в процессе реакции, попадают в холодильник, конденсируются и возвращаются обратно в реактор. Для предотвращения очень бурного кипения в рубашку реактора подают холодную воду. Если кипение массы прекращается, то ее подогревают. После образования эмульсии на поверхности реакционную массу выдерживают 8—15 мин в зависимости от требуемого времени желатинизации смолы.

Воду из реакционной массы удаляют под вакуумом при температуре 68—72 °С. Сушка резольных смол требует тщательного контроля, так как при несоблюдении установленного режима возможна их желатинизация. Остановку процесса осуществляют по достижении определенного времени желатинизации смолы на полимеризационной плитке при 160 °С. Для получения лака смолу растворяют в реакторе этиловым спиртом при температуре 70—72 °С.

Высушенные резольные смолы содержат значительные количества непрореагировавшего свободного фенола (до 12 %). Повышение доли свободного фенола отрицательно сказывается на диэлектрических свойствах отвержденных смол (рис. 3.3).

Способ производства фенолоформальдегидных смол с последующим отстаиванием заключается в разделении реакционной смеси на два слоя, при этом нижний (смоляной) слой применяют в качестве бесспиртовых лаков для производства слоистых пластиков. Конденсацию смолы для бесспиртовых лаков производят при более низкой температуре (80—85 °С, катализатор — аммиак и гидроксид бария). Отстаивание при 18—25 °С длится около 30 ч. Отстоянная смола, отделенная от верхнего (водного) слоя, содержит до 25 % воды и до 15 % свободного фенола. Она имеет жидкую консистенцию и применяется вместо бакелитовых лаков для пропитки волокнистых материалов в производстве основных сортов слоистых электроизоляционных материалов, а также для пропитки наполнителей при изготовлении пресс-материалов по водно-эмульсионному способу.

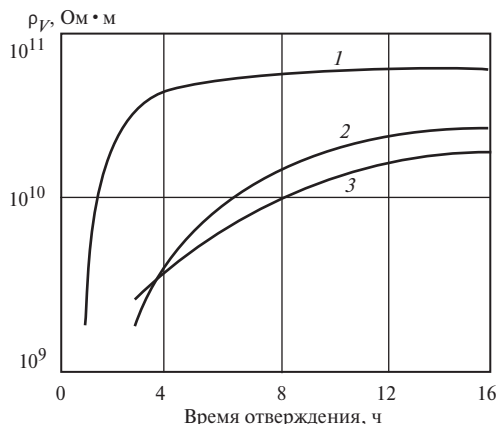


Рис. 3.3. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления резольной фенолоформальдегидной смолы от времени отверждения при 105 °С при содержании свободного фенола: 1 — 12,45 %; 2 — 14,1 %; 3 — 16,5 %

Бесспиртовые лаки могут быть получены на основе трикрезола и ксиленолов. Эти лаки применяют для производства различных марок гетинакса. Процесс производства таких лаков практически аналогичен производству бесспиртовых лаков на основе фенолоформальдегидных смол.

Удельное объемное электрическое сопротивление резольных смол в отвержденном состоянии при нормальных условиях составляет $10^{12} — 10^{14}$ Ом·см, тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц составляет 0,05—0,1, диэлектрическая проницаемость 5—6, электрическая прочность — 10÷14 МВ/м. Диэлектрические свойства изменяются в зависимости от частоты, что характерно для полярных диэлектриков, и ухудшаются под действием влаги. Поэтому изоляцию на основе фенолоформальдегидных смол не применяют при высоких частотах и повышенной влажности.

Анилинофенолоформальдегидные смолы используют для производства некоторых видов высокочастотного и высоковольтного гетинакса. Для этого около 20 % фенола заменяют на анилин и реакцию поликонденсации проводят обычным способом. При проведении процесса следует учитывать более высокую экзотермичность процесса. Для производства текстолитов на основе хлопчатобумажных тканей также используют фенолоформальдегидные связующие. Эти материалы относятся к классу нагревостойкости А. Для работы в трансформаторном масле и на воздухе при нормальных условиях и частоте 50 Гц применяют бумажно-бакелитовые трубки класса нагревостойкости Е, которые изготовляют на основе электроизоляционной бумаги и фенолоформальдегидного связующего.

Использование лавсановой бумаги в сочетании с эпоксифенольным связующим (смесь эпоксидиановой и фенолоформальдегидной смол) позволяет получать гетинакс класса нагревостойкости 150 °С.

Сочетание эпоксидных и фенолоформальдегидных смол позволяет получать более нагревостойкие пресс-материалы. Так, смесь эпоксидиановых и фенолоформальдегидных смол в виде раствора в органических растворителях для пропитки стеклотканей используют в производстве стеклотекстолитов марок СТЭФ, СТЭФ-1, СТЭФ-У, СТЭФ-Т и др. Смесь эпоксисоволачной и новолачной смол, эпокситрифенольной и анилинофенолоформальдегидной смол используют для производства теплостойких стеклотекстолитов класса нагревостойкости Н — СТТ и СТ-ЭТФ соответственно.

3.5. Составы для пропитки обмоток электрических машин

Пропитку обмоток электрических машин полимерными композициями (лаками и компаундами) осуществляют для получения монолитной системы изоляции, обладающей в отличие от непропитанных систем более высокими влагостойкостью, нагревостойкостью, теплопроводностью, механической и электрической прочностью, стойкостью к внешним воздействиям (окислению кислородом воздуха, органическим и агрессивным средам, эксплуатации в условиях тропического климата и низких температур и т.п.).

Для пропитки обмоток электрических машин классов нагревостойкости А, Е и В используют масляно-битумные и масляно-алкидные лаки. Для производства масляно-битумных лаков применяют полимеризованные (уплотненные) растительные масла. Для этого сырые высыхающие (например, льняное) масла вначале рафинируют, а затем полимеризуют (уваривают).

Процесс рафинирования заключается в медленном нагревании масла до 130—150 °С и выдерживании при этой температуре до полного прекращения пенообразования. На этой стадии из масла удаляется вода. Затем быстро поднимают температуру до 270 °С и перекачивают горячее масло в отстойник, где оно медленно остывает до температуры окружающей среды. По мере охлаждения и выдерживания масла при температуре окружающей среды (не менее 48 ч) происходит осаждение белковых и слизистых веществ, которые удаляют из отстойника через нижнее сливное устройство.

Рафинированное масло используют для получения полимеризованного масла. Вначале рафинированное масло вновь обезвоживают при 105—110 °С и медленно повышают температуру до полного прекращения пенообразования. Для ускорения полимеризации в масло вводят марганцевый или свинцово-марганцевый резинат.

Резинаты свинца и марганца представляют собой продукты сплавления канифоли со свинцовым глетом (PbO_2) и пиролюзитом (MnO_2) соответственно. Образующиеся органические соли этих металлов растворимы в маслах и обеспечивают образование перекисных соединений за счет кислорода воздуха, которые при высоких температурах распадаются с образованием радикалов, инициирующих процесс полимеризации масел по двойным связям. Этот процесс

происходит при нагревании обезвоженного масла до 275—280 °С. Температура выше 285 °С считается критической, поскольку выше этой температуры может происходить самовозгорание масла. Процесс ведут до достижения определенной вязкости масла.

Вследствие частичной полимеризации такие масла высыхают медленнее рафинированных, однако отвержденные пленки имеют более высокую твердость, эластичность, водостойкость, атмосферостойкость.

Для повышения эластичности пленок масла модифицируют битумами путем их сплавления. Получаемые продукты растворяют в органических растворителях (преимущественно в уайт-спирите) и получают масляно-битумные лаки. Эти лаки ввиду ряда недостатков в настоящее время имеют ограниченное применение.

Масляно-алкидные лаки образуют пленки с более высокими эксплуатационными свойствами, чем масляно-битумные и масляные лаки. Процесс производства масляно-алкидных лаков заключается в конденсации жирных кислот растительных масел с глицерином и фталевым ангидридом при 220—240 °С (жирнокислотный метод). Для производства этих лаков применяют и растительные масла (двухстадийный синтез). На первой стадии проводят переэтерификацию масел глицерином при 245—250 °С в присутствии основного катализатора, например Na_2CO_3 , и получают смесь моно- и дизамещенных глицеридов жирных кислот. На второй стадии проводят реакцию полученных глицеридов с фталевым ангидридом (метод алкоголиза).

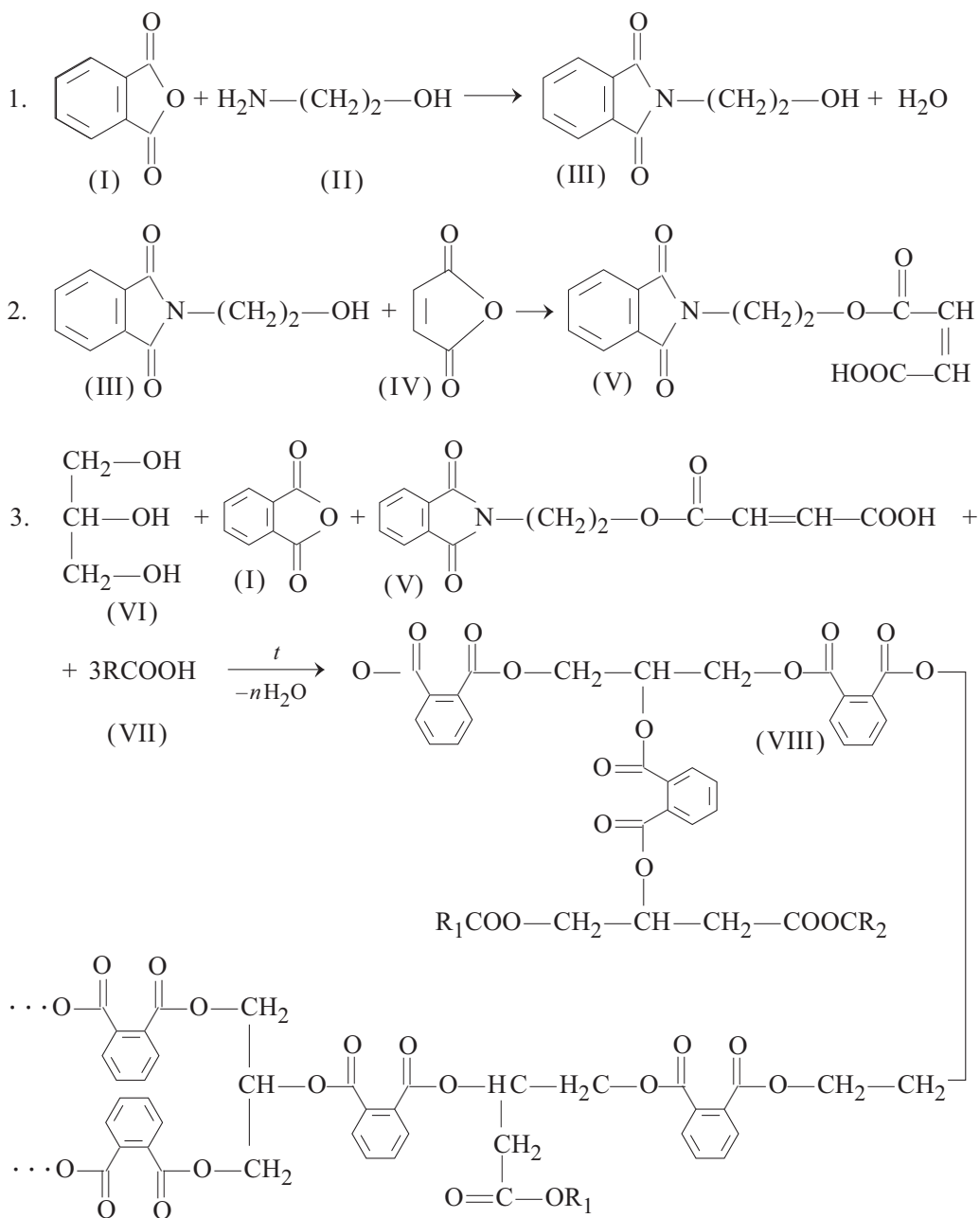
Выделяющуюся при полиэтерификации воду в производстве алкидных смол удаляют двумя способами:

- сплавлением (блочным методом) — барботированием азота или диоксида углерода через реакционную смесь;
- отгонкой воды в виде азеотропной смеси с растворителем (обычно с ксилолом). Ксилол, прибавляемый к реакционной смеси, образует азеотропную смесь с водой. Азеотроп ксилола с водой испаряется, проходя через холодильник, конденсируется и поступает в разделительный сосуд. Отгон разделяется на два слоя: нижний — вода, верхний — ксилол. Ксилол возвращают в реактор, и цикл повторяется.

Основным недостатком алкидных смол является неудовлетворительное просыхание в толстых слоях. Для устранения этого недостатка в алкидные смолы добавляют сшивающие агенты. Так, в лаке МЛ-92 в качестве сшивающего агента используют малобутанолизированную меламинаформальдегидную смолу, в лаке ФЛ-98 — бутанолизированную крезолоформальдегидную смолу. Алкидно-меламиновый лак МЛ-92 термореактивен, влаго- и бензостоек, однако цементирующая способность этого лака при повышенной температуре меньше, чем алкидно-фенольного лака ФЛ-98. Поэтому лак ФЛ-98 используют для пропитки обмоток электрических машин, подвергающихся значительным динамическим нагрузкам.

Использование синтетических полимеров и модифицирование алкидных смол термостойкими гетероциклами позволяет получать пропиточные составы

класса нагревостойкости F и H. Для пропитки систем изоляции класса нагревостойкости F в основном используют пропиточные лаки. Основа лака Элим-прег-9153М (бывший ПЭ-9153М) представляет собой глифталевый имидоалкид, синтезируемый по следующей схеме:



На первой стадии проводят этерификацию олеиновой кислоты (II) двукратным мольным избытком глицерина (I) с образованием олигоэфира (III = A) с концевой гидроксильной группой. На второй стадии проводят конденсацию олигоэфира A и изначального избытка глицерина с диметилтерефталатом (IV). В результате образуется линейный олигоэфир (VI), который растворяют в органическом растворителе. К раствору олигоэфира добавляют меламинаформальдегидную и эпоксидную смолу, а также катализатор отверждения.

Лаки Элимпрег-9153М и Элимпрег-993 ЭП применяют для пропитки сыпных обмоток, изготавливаемых с применением эмаль-проводов. Для пропитки обмоток электрических машин, изготовленных из проводов со стекловолоконистой и слюдяной изоляцией, применяют лак ПЭ-9180 (бывший ПЭ-993 ЭП). Этот лак относится к категории «жестких» и обладает высокой цементирующей способностью. Лак не рекомендуется применять для пропитки сыпных обмоток, поскольку в процессе отверждения способен повреждать эмалевую изоляцию проводов.

Технология изготовления основы лака заключается в синтезе олигоэфира на основе глицерина, этиленгликоля и диметилтерефталата, который затем подвергают полиэтерификации адипиновой кислотой. Схема синтеза аналогична получению полиэфира для лака Элимпрег-993 ЭП. На заключительной стадии полученный полиэфир соконденсируют с эпоксидной смолой и полученный продукт растворяют в органических растворителях.

Пропиточный лак ИД-9152 является единственным отечественным не кремнийорганическим составом для пропитки обмоток электрических машин класса нагревостойкости Н. Лак используется для пропитки обмоток коллекторных машин с замкнутым циклом вентиляции, где применение кремнийорганических связующих вызывает повышенный абразивный износ щеток, например двигателей постоянного тока серий П2 и П4.

Основа лака состоит из двух компонентов — полиэфира с большим содержанием гидроксильных групп, модифицированного имидными и изоциануратными циклами, и тримера толуилендиизоцианата (тример ТДИ), блокированного фенолом.

Тример ТДИ, блокированный фенолом (I), при повышенной температуре в присутствии катализатора способен диссоциировать на триизоцианат (II) и фенол (III). Изоцианатные группы —N=C=O легко реагируют с гидроксильными группами модифицированного полиэфира, обеспечивая таким образом трехмерную сшивку полиэфира. Этот процесс протекает при сушке обмоток, пропитанных лаком ИД-9152. Свойства пропиточных лаков приведены в табл. 3.3.

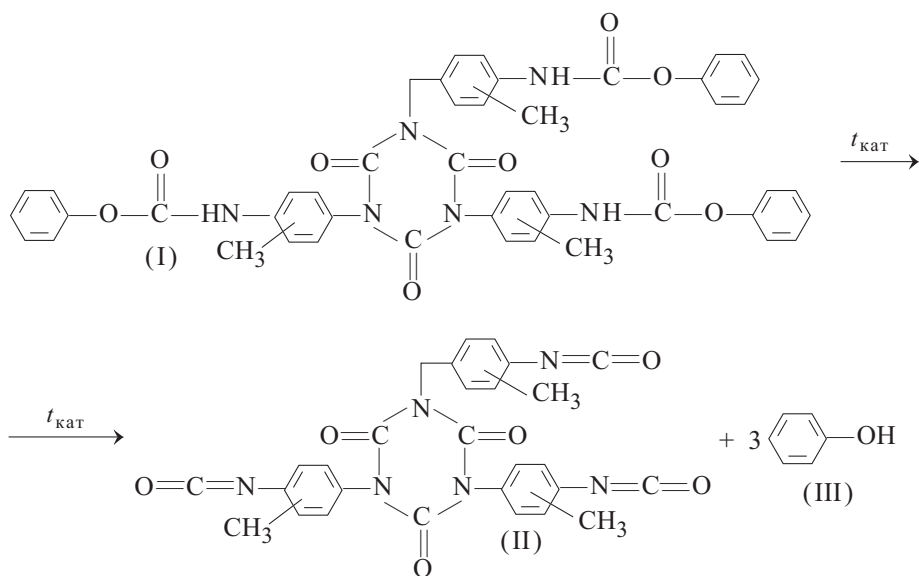
Таблица 3.3

Свойства пропиточных лаков

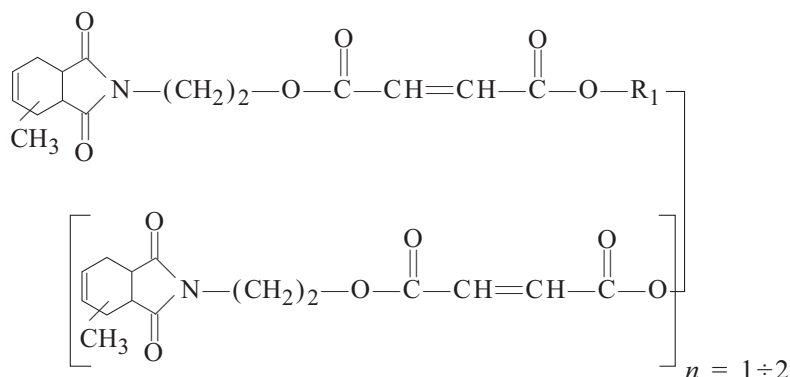
Показатель	Марка лака					
	ФЛ-98	МЛ-92	ГФ-95	ПЭ-9180	Элим-прет-9153М	Элим-прет-993ЭП
Массовая доля нелетучих веществ, %	50—54 (2 г/1 ч/130 °С)	50—55 (2 г/1 ч/120 °С)	46—52 (2 г/2 ч/130 °С)	50—55 (2 г/3 ч/130 °С)	55—60 (2 г/1 ч/150 °С)	55—65 (2 г/2 ч/130 °С)
Вязкость по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при (20,0 ± 0,5) °С, с	35—60	25—50	30—50	30—60	40—90	40—110
Время высыхания лаковой пленки до степени 3, мин, не более, при температуре:						
105—110 °С	—	60	120	—	—	—
120 °С	120	—	—	—	—	—
130 °С	—	—	—	—	40	30
140 °С	—	—	—	—	—	—
160 °С	—	—	—	30	—	—
Способность просыхания в толстом слое, ч, не более, при температуре:						
120 °С	16	16	—	—	—	6
130 °С	—	—	—	—	6	—
140 °С	—	—	—	—	—	—
155 °С	—	—	—	16	—	5

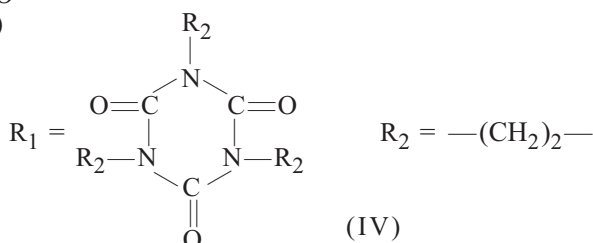
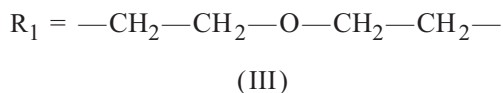
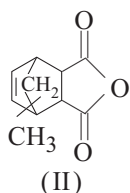
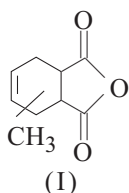
Окончание табл. 3.3

Показатель	Марка лака					
	ФЛ-98	МЛ-92	ГФ-95	ПЭ-9180	Элим- прег-9153М	Элим- прег-993ЭП
ИД-9152	75	70	70	80	80	80
	—	—	45	—	—	—
	40	40	—	40	60	40
	—	—	—	—	45	—
	—	—	—	—	—	60
	45	30	30	40	35	60
1 • 10 ¹³	1 • 10 ¹²	1 • 10 ¹²	1 • 10 ¹²	1 • 10 ¹²	5 • 10 ¹²	1 • 10 ¹²
	1 • 10 ⁸	1 • 10 ⁹	—	—	3 • 10 ⁸	—
	—	—	—	1 • 10 ⁸	1 • 10 ⁸	1 • 10 ⁸
	—	—	—	—	—	—
	1 • 10 ¹¹	5 • 10 ¹⁰	1 • 10 ¹⁰	1 • 10 ¹²	1 • 10 ¹¹	1 • 10 ¹²
	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	300	—	330
	—	—	—	60	—	—
	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	50



В отличие от пропиточных лаков, пропиточные компаунды не содержат органических растворителей. По этой причине, как правило, требуется однократная пропитка обмоток. Для пропитки обмоток электрических машин низкого напряжения, например тяговых двигателей, широко используют полиэфиримидные компаунды Элпласт 155 ИД (класс нагревостойкости F), Элпласт 180 ИД (класс нагревостойкости H) и Элпласт 220 ИД (класс нагревостойкости C). Основа компаундов представляет собой ненасыщенный олигоэфир, который в зависимости от типа компаунда модифицируют различными соединениями. Структура основы компаундов может быть представлена следующей схемой:





В качестве имидообразующего R используют тетрагидрофталевый ангидрид (I) или его метильное производное (компаунды Элпласт 155 ИД и Элпласт 180 ИД) и ангидрид *цис*-5-норборнен-*эндо*-2,3-дикарбоновой кислоты (II) или его метильное производное (компаунд Элпласт 220 ИД). В качестве многоатомных спиртов используют диэтиленгликоль (фрагмент III) для компаунда Элпласт 155 ИД и *трис*-гидроксиэтилизоцианурат (фрагмент IV) для компаундов Элпласт 180 ИД и Элпласт 220 ИД.

Синтез олигоэфиров осуществляют в следующей последовательности. Вначале проводят имидизацию соответствующего ангидрида моноэтаноламином $H_2N-CH_2CH_2OH$ с выделением 1 моля воды на 1 моль ангидрида, а затем полученный имид с концевой гидроксильной группой и малеиновый ангидрид этерифицируют соответствующими многоатомными спиртами. Полученный олигоэфир разбавляют в олигоэфиракрилате — диметакриловом эфире триэтиленгликоля (ТГМ-3) и вводят целевые добавки. Свойства пропиточных компаундов представлены в табл. 3.4.

Компаунд Элпласт 155 ИД в зависимости от типа применяемого отвердителя может быть использован для капельной (струйной) и вакуум-нагнетательной пропитки, а также для пропитки методом погружения электродвигателей общепромышленного назначения с высотами осей вращения до 355 мм, взрывозащищенных электродвигателей тропического исполнения, трансформаторов, дросселей и других намоточных изделий.

Компаунд хорошо совместим со слюдяной изоляцией и может применяться в сочетании с непропитанными лентами (ПСДК, ПСДКТ) или эмаль-проводами ПЭТ-180, ПЭТ-200, ПЭТ-имид, ПНЭТ-имид для пропитки всыпных обмоток в системах изоляции класса Н. Компаунд стоек к токовым и термическим перегрузкам, кратковременно выдерживает перегревы до 240 °С.

Компаунд Элпласт 180 ИД предназначен для пропитки методом вакуум-нагнетания или погружения обмоток электрических машин класса нагревостойкости Н любых размеров общепромышленных, климатических и специальных исполнений. Диапазон нагревостойкости компаунда, определенный

Таблица 3.4

Свойства пропиточных компаундов

Показатель	Марка компаунда					
	Элласт 155 ИД		Элласт 180 ИД			Элласт 220 ИД
	А	Б	А	Б	Б	
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при $20 \pm 0,5$ °C, с	40—100	40—100	30—80 50 ± 2 °C	20—40 50 ± 2 °C	Менее 60 50 ± 2 °C	
Способность просыхания в толстом слое, мин, не более, при температуре: 130 ± 2 °C 150 ± 2 °C	30 —	20 —	— 30	— 30	— 30	— 30
Цементирующая способность, Н, не менее, при температуре: 15—35 °C, влажности 45—75 % 155 °C, влажности < 20 % 180 °C, влажности < 20 %	300 100 —	300 100 —	392 — 196	392 — 196	250 — 125	
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м, не менее, при температуре: 15—35 °C, влажности 45—75 % 155 °C, влажности < 20 % 180 °C, влажности < 20 % 24 ч при 23 °C, влажности 93 %; при 15—35 °C, влажности 45—75 %	$1 \cdot 10^{12}$ $5 \cdot 10^8$ — $1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{12}$ $5 \cdot 10^8$ — $1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{13}$ — $5 \cdot 10^8$ $5 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{13}$ — $5 \cdot 10^8$ $5 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{12}$ — $5 \cdot 10^8$ $5 \cdot 10^{11}$	
Электрическая прочность, МВ/м, не менее, при 15—35 °C, трансформаторное масло: 24 ч при 23 °C, влажности 93 % при 15—35 °C, влажности 45—75 %	22 20	22 20	25 20	25 20	22 15	
Жизнеспособность компаунда с введенным инициатором при 15—35 °C, без обновления, мес, не менее	6	3	6 при 20,0 $\pm 0,5$ °C, 30 сут при 50 ± 2 °C	6 при 20,0 $\pm 0,5$ °C, 30 сут при 50 ± 2 °C	6 при 20,0 $\pm 0,5$ °C, 30 сут при 50 ± 2 °C	

Таблица 3.5

Сравнительные характеристики импортных полиэфиримидных компаундов класса нагревостойкости Н, испытанных в ЗАО «Электроизолит»

Показатель	Марка компаунда						
	Von Roll Isola			Du Pont	ЗАО «Электроизолит»		
	Damisol			E-4011	Эпипаст		
	3308	3309	3340		180 ИД А/В	180 ВТ	180 СТ
	Стирол	Винил-толуол	Винил-толуол		ТГМ-3	Винилтолуол	Стирол
Активный разбавитель	32	51—53	51—53	—	94	51—53	32
	150 ± 15	170 ± 15	300/500 ± 30/50	2250 ± 250	—	57	125
	—	—	—	—	30—80/20—40	—	—
Время гелеобразования, мин, при температуре, °С:	8—16	—	—	10 ± 3	—	—	—
	3—6	3—6	4—6	—	—	—	—
	2—3	2—3	2—4	—	—	—	—
	1—2	1—2	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	≤ 10	2	2,1
	Количество компонентов	1 (2)	1 (2)	1	1	2 (1)	2 (1)
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м:	1,9 · 10 ¹⁴	1,9 · 10 ¹⁴	1,3 · 10 ¹³	1 · 10 ¹⁴	≥ 1 · 10 ¹³	3,9 · 10 ¹⁴	5,8 · 10 ¹⁴
	5 · 10 ¹⁰	5 · 10 ¹⁰	(1÷2)10 ¹⁰	1 · 10 ¹¹	—	—	—
	—	1,4 · 10 ¹⁰	—	—	≥ 5 · 10 ⁸	3,3 · 10 ¹²	5,8 · 10 ¹⁰
	—	—	1 · 10 ¹³	1 · 10 ¹³	≥ 5 · 10 ¹⁰	6,7 · 10 ¹²	1 · 10 ¹²
	24 ч при 23 °С, влажности 93 %, при 15—35 °С; влажности 45—75 %			96 ч в воде			

Окончание табл. 3.5

Показатель	Марка компаунда					
	Von Roll Isola			Du Pont	ЗАО «Электронизолит»	
	Damisol			E-4011	Экспласт	
	3308	3309	3340		180 ИД А/В	180ВТ
	180 ИД А/В	180ВТ	180СТ			
$E_{пр}$, МВ/м: при 23 °С, влажности 45—75 % 24 ч при 23 °С, влажности 93 %	130—170* (25 мин) —	130—170* (25 мин) —	~100* (~80 при 155 °С) ~60	85* 65*	≥ 25** ≥ 22**	27,3** 22,7** 28,2** 23,3**
Просыхание в толстом слое, мин	—	30	—	—	≤ 30 (по ТУ)	30
Цементирующая способность (по методу пучка), Н, при температуре: 20 ± 0,5 °С 180 ± 2 °С	— 190	— 150	— 141	— 82	≥ 392 (по ТУ) ≥ 196	640 135 647 122
Тангенс угла диэлектрических потерь (1000 Гц) при температуре: 20 ± 0,5 °С 130 ± 2 °С 155 ± 2 °С 180 ± 2 °С	0,005 (23 °С) — 0,028 —	0,005 (23 °С) — 0,028 —	— — — —	0,02 (23 °С) — — —	0,007 0,053 (120 °С) 0,33 (150 °С) —	0,005— 0,013 0,04— 0,0505 0,05—0,101 0,07—0,15 0,0025 — 0,052 0,074
Рекомендуемый режим отверждения пропитанных изделий	8 ч, 130 °С (4—6 ч, 150 °С)	8 ч, 150 °С	8 ч, 150 °С	2 ч, 130 °С (1 ч, 150 °С)	4 ч, 130 °С + 4 ч, 160 °С	4 ч, 150 °С (2 ч, 130 °С + 2 ч, 160 °С) 4 ч, 150 °С (2 ч, 130 °С + 2 ч, 160 °С)
Гарантийный срок хранения без введен- ного инициатора, мес, не менее	18 (23 °С)	12 (15 °С)	18 (23 °С)	6 (25 °С)	По ТУ 12 (по факту до 18)	~12
Диапазон нагревостойкости, °С: по цементирующей способности по электрической прочности (диски)	— —	— —	— —	— —	195/216/214 201/229/213	— —

* Пробивное напряжение на пленках.

** Пробивное напряжение на дисках.

Для пропитки систем изоляции класса нагревостойкости С, в частности обмоток двигателей погружных насосов, используют компаунд Элпласт 220 ИД.

Для пропитки систем изоляции высокого напряжения (свыше 6,3 кВ) используют эпоксидный компаунд ПК-11. Ввиду ограниченного срока хранения компаунд готовят непосредственно перед использованием. Время хранения компаунда несколько возрастает при его обновлении свежеприготовленным составом, а также при его охлаждении в процессе хранения.

На начальной стадии ангидрид, взаимодействуя с вторичной гидроксильной группой эпоксидной смолы, образует эфирокислоту. Свободная карбоксильная группа эфирокислоты взаимодействует с эпоксидной группой смолы с образованием вторичной гидроксильной группы, которая вновь вступает в реакцию с ангидридом. Этот процесс протекает до практически полного исчерпания функциональных групп (гидроксильных и эпоксидных), поэтому остаточная функциональность отвержденного полимера достаточно низка и практически не влияет на значение диэлектрических потерь полимера.

Таким образом, существует возможность выбора пропиточных составов, исходя из условий их переработки и требований, предъявляемых к эксплуатационным свойствам обмоток электрических машин.

3.6. Лаки для эмалирования проводов

Обмоточные провода являются одной из важнейших номенклатурных групп кабельной продукции и используются в обмотках электрических машин, катушках приборов и аппаратов. Ключевой группой обмоточных проводов являются провода с эмалевой изоляцией.

Существует несколько способов получения полимерных покрытий на металлических проводах, но наиболее распространен способ нанесения покрытия из раствора (лаковый способ). Способ нанесения покрытия из расплава активно разрабатывался в 70—80-х гг. XX в. как в СССР, так и за рубежом, однако широкого применения по ряду причин (из-за необходимости существенного переоснащения цехов — производителей эмаль-проводов, достаточно низкой производительности оборудования и др.) не получил. Специалисты многих стран пытались получить покрытия на металлических проводах гальваническим способом, напылением порошка полимерного материала с последующим сплавлением частиц полимера, эмалированием с применением лаков на водной основе. В настоящее время практически все производители эмалированных проводов изготавливают свою продукцию с использованием эмаль-лаков, которые представляют собой раствор олигомерного пленкообразователя в органических растворителях.

Требования, предъявляемые к лакам для эмалирования проводов, можно разделить на две группы. Первая относится к технологическим свойствам лаков, вторая — к физико-химическим свойствам получаемой на их основе изоляции. Технология изготовления эмалированных проводов состоит из многократного

пропускания проволоки через устройство для нанесения лака и затем через сушильную печь.

В настоящее время в промышленности используют медные и в значительно меньшем объеме алюминиевые жилы. В отдельных случаях применяют нихром, константан, никелированную медь и т.п. Необходимо, чтобы эмаль-лак имел хорошую растекаемость по металлической поверхности. Растекаемость лака характеризуется значением краевого угла смачивания. Оптимальными являются лаки с углом смачивания $12\text{--}20^\circ$. Лаки должны содержать минимально возможное количество летучих веществ. Растворители для таких лаков должны обеспечивать требуемую концентрацию, вязкость, хорошую растекаемость, обладать способностью к каталитическому сжиганию, быть возможно менее токсичными и пожароопасными.

Для эмалирования проволоки диаметром более 0,2 мм используют узлы, в которых толщина наносимого слоя регулируется калибрами. Тонкую и тончайшую проволоку эмалируют с помощью фетровых обжимов. Методы нанесения определяют необходимую рабочую вязкость лака. Для эмалирования проводов большого диаметра на современном высокоскоростном оборудовании с использованием калибров наиболее благоприятная вязкость лака составляет $500\text{--}700\text{ мПа}\cdot\text{с}$. Лаки вязкостью $6000\text{--}7000\text{ мПа}\cdot\text{с}$ наносить этим способом не удастся. Для изготовления тонких и тончайших проводов (микропроводов) применяют лаки вязкостью $150\text{--}200\text{ мПа}\cdot\text{с}$. Во всех случаях более предпочтителен лак с высоким содержанием нелетучих веществ. С повышением концентрации лака число проходов, необходимых для достижения требуемой толщины покрытия, снижается. В результате повышается производительность оборудования и улучшаются его другие экономические показатели.

Особо следует отметить необходимость тщательной фильтрации эмаль-лаков. Недопустимо наличие в лаке механических примесей даже очень малых размеров, поскольку частицы загрязнений даже диаметром 5 мкм уже соизмеримы по размерам с толщиной изоляции для проводов тонких и средних сечений.

Вполне определенными свойствами должен обладать растворитель для лака. Необходимо, чтобы при термообработке он постепенно и полностью удалялся из слоя нанесенного лака. При чрезмерно быстром испарении растворителя образуется эмаль-пленка с шероховатой поверхностью, слишком медленное испарение вызывает образование пузырей. Однако ни один из растворителей не может в полной мере удовлетворять всем предъявляемым требованиям. Поэтому летучая часть эмаль-лаков состоит из смеси растворителей, в которую помимо истинных растворителей входят и нерастворители (разбавители). Введением разбавителей регулируют вязкость лака в довольно широких пределах.

Изоляция проводов должна быть механически прочной, обладать хорошей адгезией к проволоке, выдерживать испытания на истирание, эластичность, относительное удлинение, стойкость к действию теплового удара и продавливанию; она должна обладать высокими электрическими показателями, хорошо противостоять действию растворителей и других агрессивных сред, выдержи-

вать большие температурные нагрузки, сохраняя при этом исходные физико-химические и электрические характеристики.

Изначально электроизоляционные лаки изготовляли на основе природных смол и полимеров (битумов, натуральных смол, растительных масел и т.п.). Эмаль-провода с масляной лаковой изоляцией вместо бумажной стали производить примерно 80 лет назад. Важное достоинство таких проводов по сравнению с бумажной изоляцией — малая толщина изоляционного слоя и высокие электроизоляционные свойства покрытия. При нагревании на воздухе масляные лаки образуют твердые эластичные пленки, характеризующиеся высокой влагостойкостью.

Пленкообразующая основа масляных лаков содержит ксиленольный копал, полимеризованное льняное и тунговое масло. В некоторых рецептурах масляных лаков дополнительно используют резинат кальция. Кроме того, в состав масляных лаков входят сиккативы (ускорители сушки). В качестве растворителя используют керосин или уайт-спирит.

Провода, изготовленные с использованием масляных лаков, имеют температурный индекс 105 °С и практически не применяются в современной промышленности.

Поливинилацеталевые лаки, пришедшие на смену масляным, изготовляют из поливинилформала в сочетании с фенолоформальдегидными олигомерами, выполняющими роль сшивающих агентов. Часто в состав лаков этого типа вводят небольшие количества блокированных изоцианатов, эпоксидных, меламиноформальдегидных и других смол. Эти добавки придают изоляции такие специфические свойства, как фреоностойкость, маслостойкость и т.п.

Поливинилацеталевые лаки характеризуются высокой массовой долей нелетучих веществ при относительно невысокой условной вязкости (40—45 % при условной вязкости 190—220 с, ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм), что способствует повышению производительности эмаль-агрегата за счет снижения количества проходов через печь для получения требуемой толщины изоляции.

Так же как и лаки на масляной основе, поливинилацеталевые лаки характеризуются низким температурным индексом (105 °С). Поэтому доля проводов на основе этих лаков невелика.

В связи с активной разработкой методов получения синтетических полимеров в 30-х гг. XX в. и ужесточением требований к эмалированным проводам начали изготовлять лаки с применением новых искусственно созданных полимеров. Для производства эмалированных проводов используют преимущественно лаки на основе полиэфиров и их модификаций, полиамидимидов и полиуретанов. Основная доля выпускаемых промышленностью эмаль-проводов приходится на провода с изоляцией на основе полиэфиров и их более термостойких модификаций. В настоящее время для изготовления проводов с температурным индексом 130 °С и ниже используют лаки ПЭ-943 и Элизван 130. Лаки представляют собой раствор полиэфирной смолы на основе диметилтерефталата, этиленгликоля и глицерина в смеси трикрезола и нефтяного сольвента.

Таблица 3.6

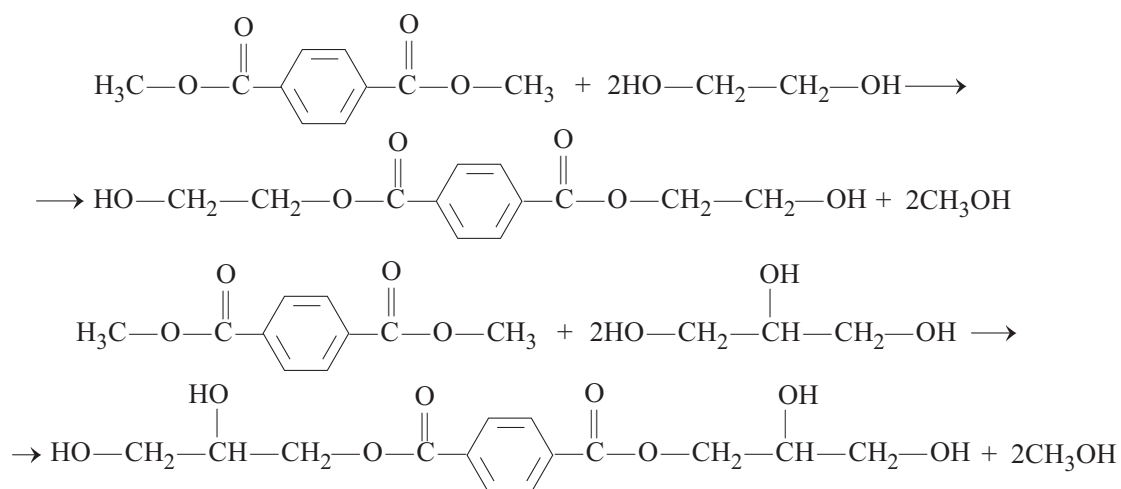
Основные характеристики лаков ПЭ-943А и ПЭ-943Б

Показатель	Марка лака	
	ПЭ-943А	ПЭ-943Б
Внешний вид и цвет	Однородная прозрачная жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета	
Массовая доля нелетучих веществ, %	32—36	43—46
Условная вязкость при $(20 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, с:		
по ВЗ-246 (и ВЗ-4)	90—180	—
по ВЗ-1 (диаметр сопла 5,4 мм)	—	420—800
Технологическая проба в эмалировании	По ТУ 16-705.110—79 для марки ПЭТВ-2	

Лак ПЭ-943 предназначен для изготовления эмаль-проводов марок ПЭТВ-1 и ПЭТВ-2. В зависимости от вязкости и массовой доли нелетучих веществ изготовляют лак марок ПЭ-943А и ПЭ-943Б (табл. 3.6).

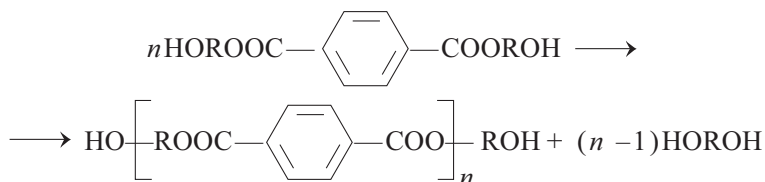
Процесс изготовления пленкообразующей основы лака состоит из двух основных стадий:

1. Переэтерификация диметилтерефталата (ДМТФ) в избытке многоатомных спиртов (этиленгликоля и глицерина): 1,3 моля многоатомных спиртов на 1 моль диметилтерефталата в присутствии катализатора — тетрабутоксититана (ТБТ)



Расчетное количество выделяющегося метилового спирта составляет 2 моля на 1 моль диметилтерефталата.

2. Поликонденсация с образованием полиэтиленглицеротерефталатной смолы в среде трикрезола с отщеплением избыточного количества многоатомных спиртов:



Принципиальная схема реакторной линии для изготовления лака ПЭ-943А приведена на рис. 3.1. Рецепт и количество загружаемых при синтезе олигоэфира компонентов представлены в табл. 3.7.

Синтез олигоэфира проводят следующим образом. Подают охлаждающую воду в контур обратного холодильника. В реактор при включенной на малую скорость вращения мешалке загружают глицерин, этиленгликоль и трикрезол. Поднимают температуру массы до 40—45 °С. Частями загружают ДМТФ, затем — ТБТ. По окончании загрузки сырьевых компонентов мешалку включают на большую скорость. Реакционную массу нагревают до 145 °С со скоростью 40 °С/ч. Нагрев продолжают до 155 °С со скоростью 5 °С/ч и фиксируют момент начала отгона. После начала отгона поднимают температуру до 157 °С со скоростью 1 °С/ч. По окончании отгона реакционную массу нагревают ступенчато до 165 °С со скоростью 2 °С/ч, до 185 °С со скоростью 3 °С/ч, до 195 °С со скоростью 4 °С/ч, до 220 °С со скоростью 5 °С/ч. Начиная с 215 °С температура, измеряемая в верхней части дефлегматора, не должна превышать 90 °С. При превышении 90 °С скорость нагрева массы снижают. При достижении температуры 220 °С отбирают пробу для определения температуры каплепадения по Уббеллоде. Нормированное значение каплепадения $T_{\text{кп}} = 73 \div 78$ °С. Отбор проб производят каждый час. При достижении $T_{\text{кп}} = 65$ °С отбор проб производят через каждые 30 мин. При получении положительного результата, т.е. когда $T_{\text{кп}} = 73 \div 78$ °С, синтез прекращают.

Таблица 3.7

Рецептура синтеза олигоэфира

Компонент	Доля, % масс.	Масса, кг
Диметилтерефталат (ДМТФ)	55,1	1500
Глицерин	12,8	348
Этиленгликоль	14,1	384
Тетрабутоксититан (ТБТ)	0,6	17
Трикрезол	17,4	475
Итого	100	2724
Отгон:		
метанол		495
трикрезол		190
Итого		685
Выход олигоэфира		2039

На заключительной стадии синтеза основы лака чрезвычайно важно остановить процесс в строго определенном интервале значений температуры каплепадения. При более низкой температуре каплепадения (молекулярная масса олигомера ниже нормы) лак получается «сырой», что обуславливает низкие электроизоляционные и теплофизические характеристики покрытия эмали-провода. Если верхний предел интервала температур каплепадения олигоэфира превышен, то растворимость основы в смеси растворителей снижается, что может потребовать существенного увеличения времени растворения основы, а в ряде случаев спровоцировать высаживание пленкообразующего олигомера при хранении лака.

По окончании заключительной стадии синтеза основы лака в реактор подают трикрезол (2-я часть, табл. 3.8) и охлаждают массу до 160 °С. Перемешивание массы ведут до полного ее растворения (отсутствие сгустков при наливе массы на стекло). Затем в смеситель загружают сольвент и нагревают его до 80 °С. После получения положительного результата пробы на полноту растворения основы лака ее сливают в смеситель и массу перемешивают в течение не менее 4 ч.

После слива основы из реактора в него загружают 3-ю часть трикрезола, нагревают до 130 °С и перемешивают в течение 1 ч. После этого трикрезол сливают в смеситель. Через 4 ч отбирают пробу на однородность, т.е. отсутствие сгустков при истечении лака из выпускного отверстия (диаметром сопла 4 мм) вискозиметра ВЗ-246. При отрицательном результате массу продолжают перемешивать еще в течение 1,5 ч и повторяют испытание. Перемешивание массы продолжают до получения положительного результата.

При получении положительного результата пробы на однородность в лак вводят функциональные добавки (сшивающие агенты, поверхностно-активные вещества, улучшающие смачивание при эмалировании, термостабилизаторы и др.) и перемешивают массу в течение 1 ч. По окончании перемешивания отбирают пробу на определение массовой доли нелетучих веществ и условной вязкости по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм. При отрицательном результате (массовая доля нелетучих веществ более 36 %, условная вязкость более 180 с) лак доводят до требуемых показателей смесью трикрезола и сольвента. Растворители для доводки вводят равномерно со скоростью 10—15 кг/мин. Соотноше-

Таблица 3.8

Рецептура изготовления лака

Компонент	Доля, % масс.	Масса, кг
Основа лака	41,4	2039
Трикрезол (2-я часть, для растворения в реакторе)	35,4	1745
Трикрезол (3-я часть, для промывки реактора)	6,5	320
Сольвент	15	740
Функциональные добавки	1,7	84
Выход лака	—	4928

ние растворителей варьируется в интервале от 3,5:1 до 1:1 в зависимости от соотношения значений массовой доли нелетучих веществ и условной вязкости.

Температурно-временная зависимость процесса изготовления лака ПЭ-943А представлена на рис. 3.4.

После получения положительного результата пробы на определение массовой доли нелетучих веществ через фильтровальную установку карманного типа

Таблица 3.9

Номинальные характеристики провода марки ПЭТВ-2

Показатель	Требование ТУ
Диаметр провода	1,05—1,07
Внешний вид	Гладкий
Пробивное напряжение, В	Не менее 4900
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 30
Эластичность	1 <i>d</i>
Истирание иглой диаметром 0,4 мм, ход	Не менее 40×580
Тепловой удар, °С	155 ± 5×6 <i>d</i>
Термопластичность, °С	200 ± 5
Адгезия	Рывком

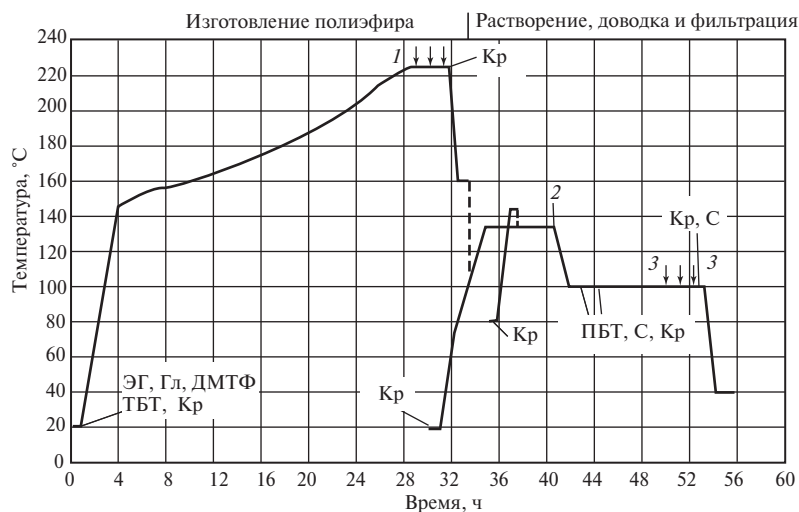


Рис. 3.4. Температурно-временная зависимость процесса изготовления лака ПЭ-943А:

ЭГ — этиленгликоль; Гл — глицерин; ДМТФ — деметилтерефталат; ТБТ — тетрабутоксититан; Кр — трикрезол; ПБТ — полибутилтитанат; С — сольвент нефтяной; 1 — температура каплепадения по Уббелюде (73—78 °С); 2 — полнота растворения основы; 3 — вязкость и массовая доля нелетучих веществ [ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, 90—180 с, массовая доля нелетучих (с.о.) = 32±36 %]

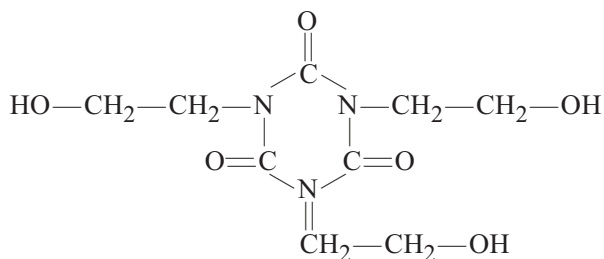
отбирают пробу лака для проведения технологического опробования эмалирования. На вертикальном эмаль-агрегате МАГ (скорость эмалирования 18 м/мин) изготавливают эмаль-провод типа ПТЭВ-2 с толщиной токопроводящей жилы 1 мм. Провод должен соответствовать ТУ 16-705.110—79 (табл. 3.9)

Эластичность провода определяют его навиванием на металлический стержень диаметра, равного диаметру провода. При этом на поверхности изоляции не должны образовываться трещины и разрывы.

Характеристика «стойкость к истиранию иглой» соответствует количеству возвратно-поступательных движений иглы определенного диаметра (в данном случае 0,4 мм), находящейся под воздействием груза (массой 580 г), по поверхности эмаль-провода до возникновения пробоя. В совокупности с показателем эластичности стойкость к истиранию является важнейшей характеристикой в процессе механизированной укладки эмаль-провода в паз электродвигателя.

Показатель «тепловой удар» соответствует требованию устойчивости изоляции к воздействию кратковременных тепловых перегрузок (как правило, температура испытания на 20—30 °С превышает температурный индекс эмаль-изоляции) и способности сохранять эластичность при перегреве. В ходе испытания эмаль-провод спирально навивают на металлические стержни диаметром, кратным диаметру провода ($2d$ — диаметр стержня в 2 раза больше диаметра провода; $5d$ — диаметр стержня больше диаметра провода в 5 раз).

Одним из эффективных способов повышения термостойкости изоляции на основе полиэфирных лаков является модифицирование полиэфира на стадии синтеза изоциануратными циклами. В настоящее время в европейских странах и в России для этих целей используют *трис*-(2-гидроксиэтил)-изоцианурат (ТГЭИЦ):

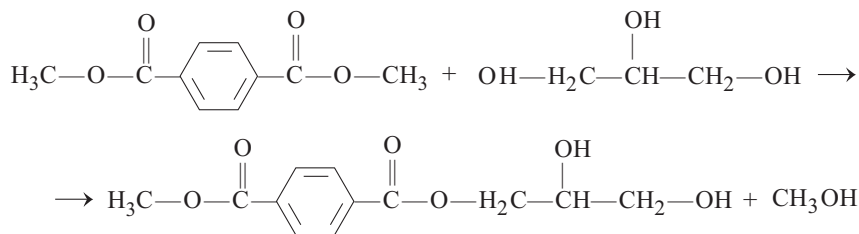
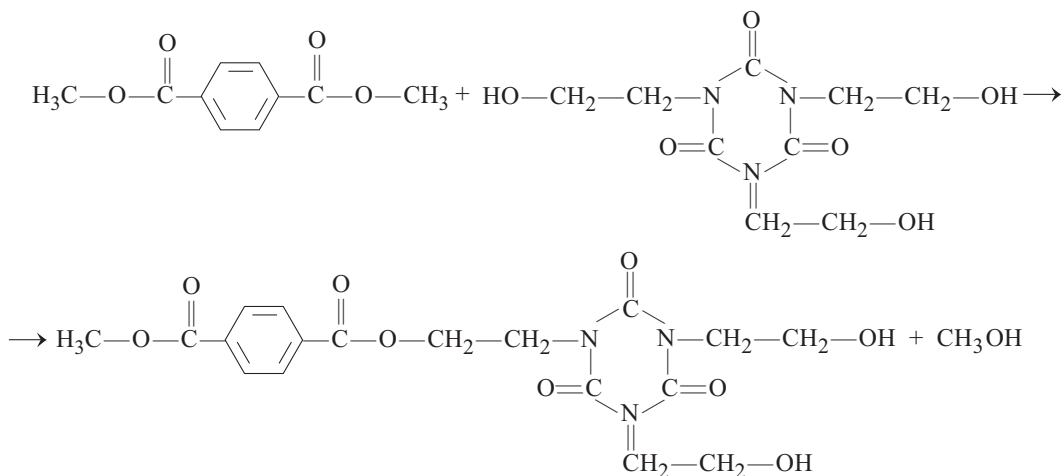
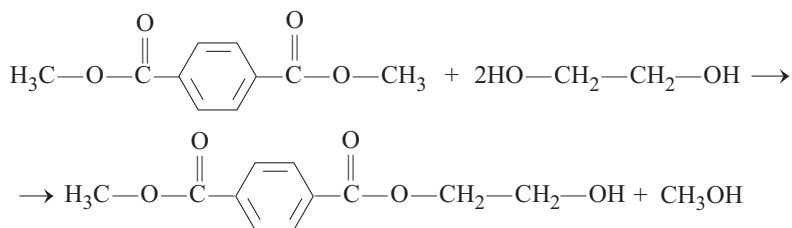


В США традиционно используют изоцианураты с разветвленными гидроксильными заместителями. При введении в рецептуру полиэфира 20—40 % масс. изоцианурата нагревостойкость эмалированного провода возрастает на 20—25 °С, до температурного индекса 155 °С. При этом значительно улучшаются стойкость изоляции проводов к действию теплового удара, качество поверхности эмаль-провода, электрические свойства изоляции и существенно повышается скорость эмалирования за счет возможности осуществления процесса в более жестких температурных условиях.

Технология производства полиэфиризоциануратов практически не отличается от технологии изготовления полиэфиров. Следует отметить лишь большую

реакционную способность гидроксильных групп ТГЭИЦ по сравнению с глицерином. Поэтому реакция переэтерификации диметилтерефталата смесью этиленгликоля и ТГЭИЦ начинается при температуре примерно на 10 °С ниже, чем при использовании глицерина, и завершается за более короткий промежуток времени.

При синтезе олигоэфиризоцианурата часть глицерина на первой стадии заменяют на ТГЭИЦ. Таким образом, на первом этапе синтеза — переэтерификации диметилтерефталата гидроксилсодержащими соединениями в присутствии тетрабутоксититана — добавляется еще одна стадия:



Синтез основы лака ведут до достижения температуры каплепадения по Уббелоду 70—75 °С. Для обеспечения оптимальной растекаемости и равномерного уноса растворителей при эмалировании в качестве разбавителя используют нефтяной тяжелый сольвент (Нефрас А 120/200).

Лаки на основе полиэфиризоциануратов используют при изготовлении проводов марок ПЭТ-155, ПЭТВ-1, ПЭТВ-2. При проведении приемосдаточных испытаний лака технологическое опробование в эмалировании проводится на соответствие ТУ 16.К71-160 (провод марки ПЭТ-155). Характеристики провода представлены в табл. 3.10.

Отечественной промышленностью выпускается линейка лаков на основе полиэфиризоциануратов марки Элизван 155 с разной массовой долей нелетучих веществ и условной вязкостью (табл. 3.11). На основе полиэфиризоциануратов разработаны лаки для проводов прямоугольного сечения (Элизван 155М), диаметром свыше 1 мм (Элизван 155Т), с алюминиевой токопроводящей жилой (Элизван 155А).

Другим классом соединений, которые существенно повышают нагревостойкость изоляции, являются полиэфиримиды. Производство полиэфиримидов в странах Европы и США началось в 1962—1970 гг. В Советском Союзе полиэфиримиды начали выпускать в 1969 г. На протяжении 40 лет технология их получения постоянно совершенствовалась. Полиэфиримиды представляют собой гетероциклические ароматические полимеры со сложноэфирными и имидными группировками в основных полимерных цепях. Полиэфиримиды,

Таблица 3.10

Номинальные характеристики провода марки ПЭТ-155

Показатель	Требование ТУ
Диаметр провода	1,05—1,07
Внешний вид	Гладкий
Пробивное напряжение, В	Не менее 4900
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 30
Эластичность	1 <i>d</i>
Истирание иглой диаметром 0,4 мм, ход	Не менее 40×580
Тепловой удар, °С	200 ± 5±5 <i>d</i>
Термопластичность, °С	240 ± 5
Адгезия	Рывком

Таблица 3.11

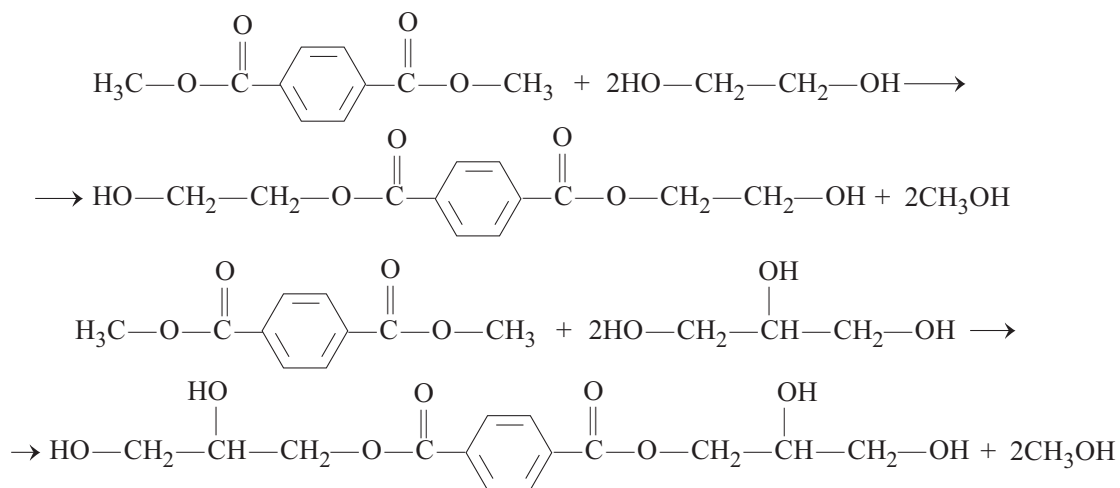
Характеристики лаков марки Элизван 155

Показатель	Марка лака		
	155/23	155/29	155/35
Массовая доля нелетучих веществ, % (1 г/0,75 ч/200 °С)	21—25	28—30	33—37
Условная вязкость при 20 °С, (ВЗ-246, 4 мм), с	15—25	50—80	90—180

предназначенные для производства эмаль-лаков, получают конденсацией три-меллитового ангидрида и ароматического диамина (обычно 4,4-диаминодифенилметана) с полиолами или олигоэфирами терефталевой кислоты, содержащими гидроксильные группы. При синтезе полиэфиримидов в качестве полиолов используют смесь диолов и триолов при соотношении гидроксильных и карбоксильных групп более 1. В результате получают полимер разветвленной нерегулярной структуры, содержащий свободные гидроксильные группы и небольшое число карбоксильных групп.

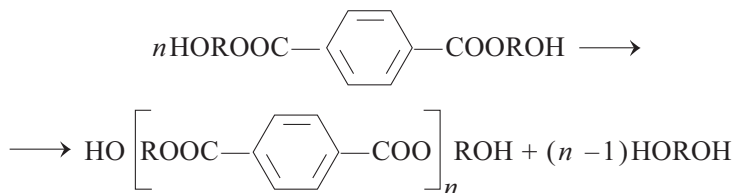
Процесс синтеза полиэфиримида можно условно разделить на четыре стадии.

1. Переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем и глицерином:

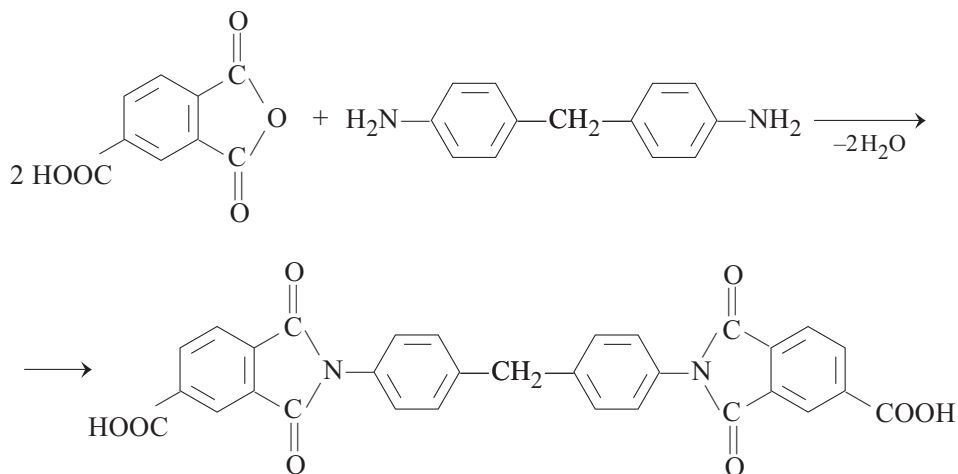


Расчетное количество выделяющегося метанола на 1 моль диметилтерефталата составляет 2 моля, или 0,33 кг на 1 кг ДМТФ.

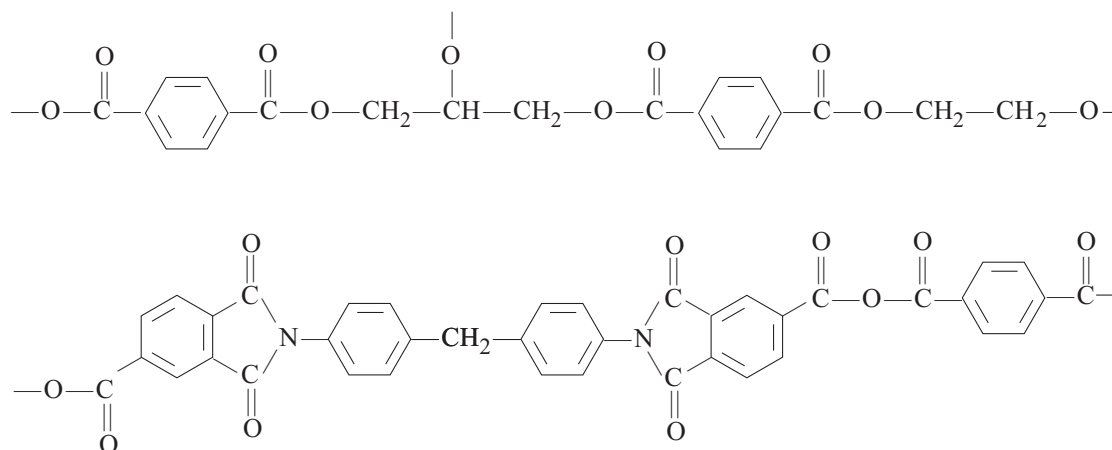
2. Поликонденсация с образованием полиэтиленглицеротерефталатной смолы в среде трикрезола с отщеплением избыточного количества многоатомных спиртов:



3. Синтез диимидодикарбоновой кислоты:



4. Этерификация диимидодикарбоновой кислоты диэфирами с образованием олигоэфиримида:



Расчетное количество выделяющейся воды составляет 2 моля на 1 моль три-меллитового ангидрида, или 0,1875 кг воды на 1 кг ТМА.

Температурно-временная зависимость процесса изготовления полиэфиримидного лака марки ПЛ-955 «О» представлена на рис. 3.5.

Лак ПЛ-955 «О» предназначен для изготовления проводов марок ПЭТ-155, ПЭТМ-155. Номинальные характеристики, которым должен соответствовать эмаль-провод при технологическом опробовании лака в эмалировании, приведены в табл. 3.10.

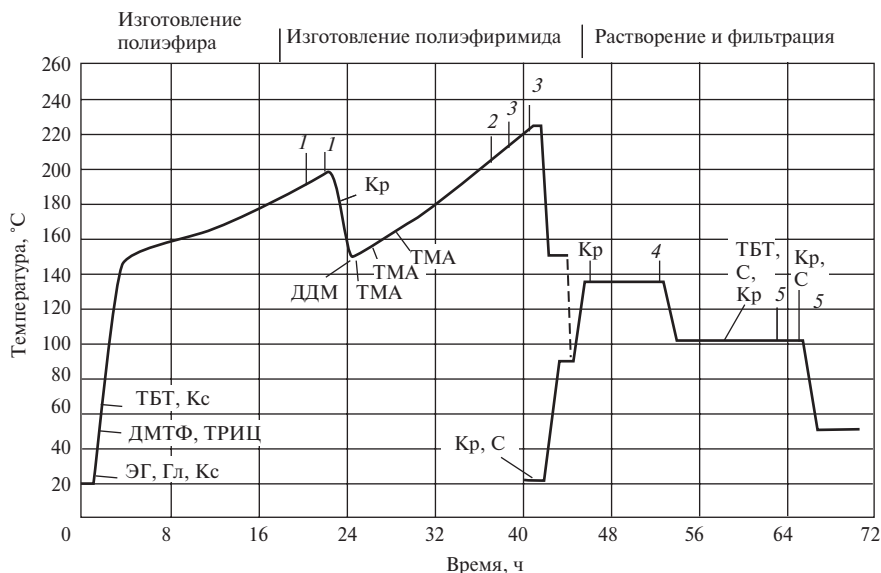


Рис. 3.5. Температурно-временная зависимость процесса изготовления лака ПЛ-955 «О»:

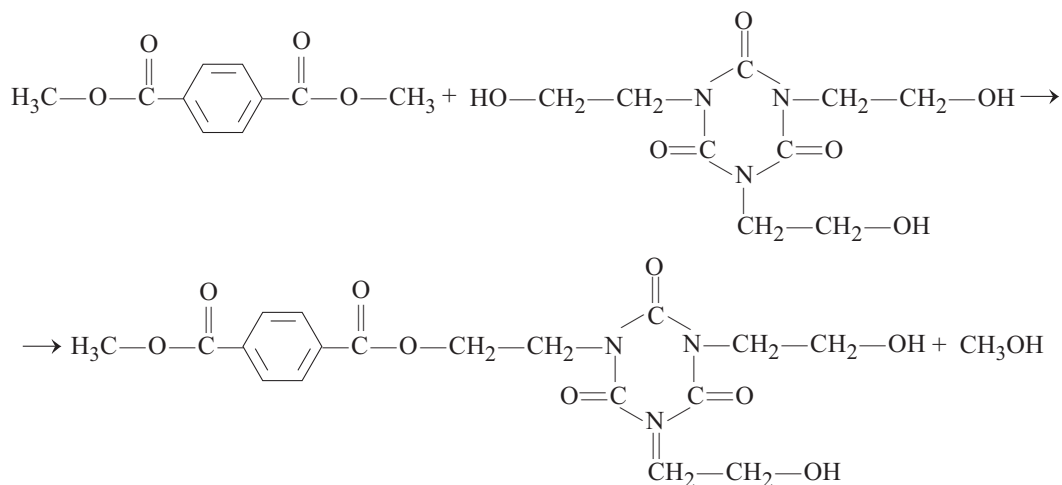
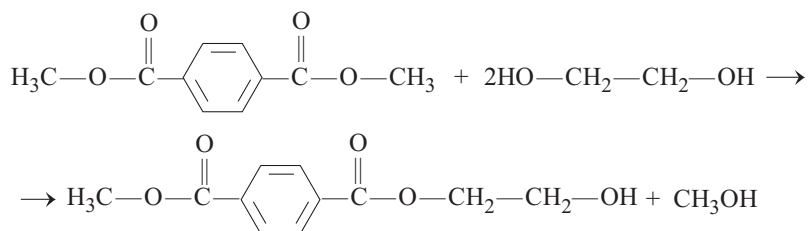
ЭГ — этиленгликоль; Гл — глицерин; Кс — ксилит; ТБТ — тетрабутоксититан; ДМТФ — диметилтерефталат; ТРИЦ — *трис*-(2-гидроксиэтил)-изоцианурат; ДДМ — 4,4'-диаминодифенилметан; ТМА — тримеллитовый ангидрид; Кр — трикрезол; С — сольвент нефтяной; 1 — относительная вязкость полиэфирфосфата (1,55—1,65); 2 — прозрачность полиэфиримидида и продолжительность желатинизации; 3 — продолжительность желатинизации (5—8 мин); 4 — полнота растворения; 5 — вязкость и массовая доля нелетучих

Для повышения термических характеристик эмаль-проводов в качестве модификаторов полиэфиримидов наиболее широко применяют ТГЭИЦ. Замена части глицерина на ТГЭИЦ при синтезе полиэфиримидов с получением полиэфиризоциануратимида позволяет повысить температуру длительной эксплуатации эмаль-провода до 200 °С. Полиэфиризоциануратимиды имеют преимущество перед полиэфиримидами не только в термостойкости, но и в стойкости к действию теплового удара, обладают более высокими механическими характеристиками. Эмаль-провода с полиэфиризоциануратной изоляцией стойки к действию хладагентов (фреоностойкость).

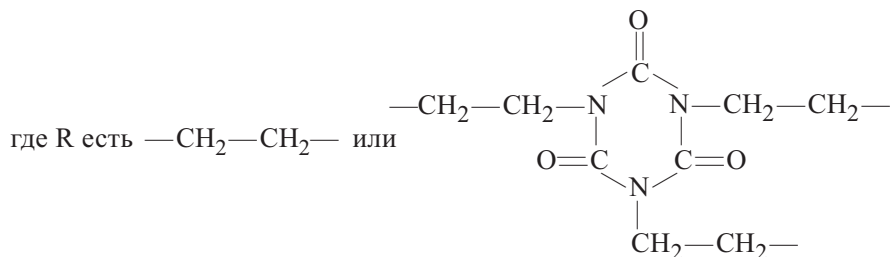
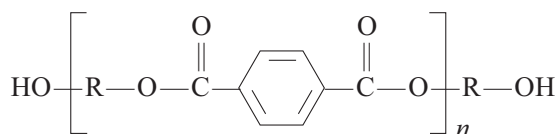
В качестве триазинового модификатора можно использовать *трис*-(2-оксиэтил)-изоцианурат (ТОЭИЦ). Его эффективность выше, чем ТГЭИЦ, и позволяет получать покрытия с температурным индексом до 210 °С. Стоимость ТОЭИЦ значительно выше, что делает его применение экономически нецелесообразным.

Синтез олигоэфиризоциануратимида существенно отличается от синтеза олигоэфирфосфата и олигоэфиризоцианурата. Он проходит в три стадии: синтез олигоэфиризоцианурата, синтез диимидодикарбоновой кислоты и конденсация олигоэфиризоцианурата и диимидодикарбоновой кислоты с образованием олигоэфиризоциануратимида.

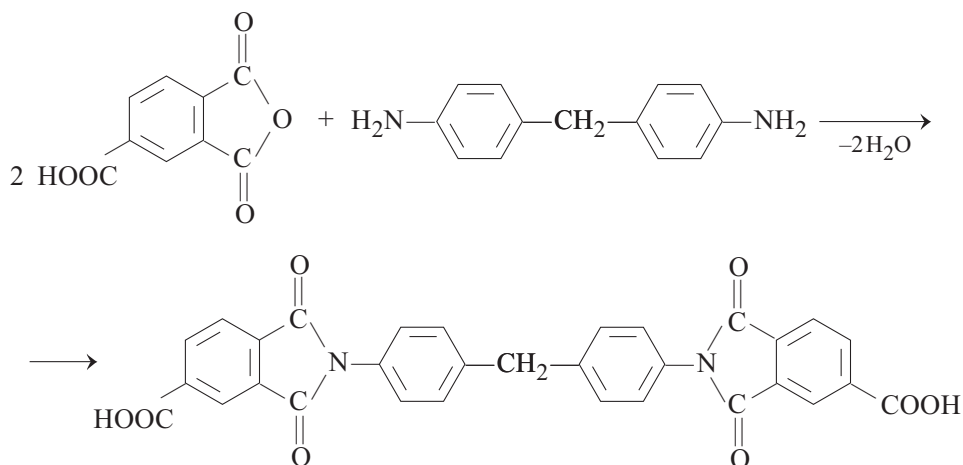
Олигоэфиризоцианурат получают по реакции переэтерификации диметилтерефталата смесью этиленгликоля и ТГЭИЦ:



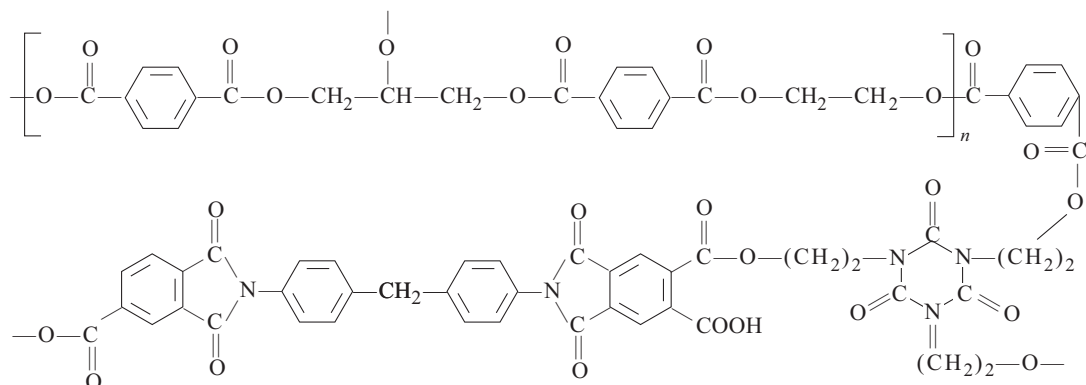
В результате поликонденсации в среде трикрезола образуется олигоэфир:



Диимидодикарбоновую кислоту получают конденсацией тримеллитового ангидрида и диаминодифенилметана:



Затем карбоксильные группы диимидодикарбоновой кислоты реагируют с гидроксильными группами олигоэфиризоцианурата, образуя олигоэфиризоциануратимид следующего строения:



При изготовлении олигоэфирциануратимидной смолы выделяются метанол, вода, а также отгоняются ксилол и крезол. Расчетное количество выделяющегося метанола составляет 2 моля метанола на 1 моль диметилтерефталата, или 0,33 кг метанола на 1 кг диметилтерефталата. Практически метанол выделяется в количестве, равном 30 % массы загруженного диметилтерефталата. Расчетное количество выделяющейся воды 1 моль на 1 моль тримеллитового ангидрида, что составляет 0,188 кг воды на 1 кг ТМА. Крезол отгоняется в количестве 40 % массы загрузки. Ксилол должен быть удален в полном объеме.

Синтез основы лака ведут до температуры каплепадения по Уббелоду, равной 80—85 °С. Основу растворяют в смеси трикрезола и нефтяного тяжелого сольвента.

Эмаль-лаки на основе полимеров иной природы (полиуретановые, полиимидные, полиамидоимидные) из-за разных обстоятельств выпускают в гораздо меньших объемах, чем полиэфир, полиэфиризоцианураты и полиэфиризоциануратимиды.

Полиимиды представляют собой чрезвычайно перспективный класс соединений, позволяющих получать лаки для проводов с очень высоким температурным индексом (до 250 °С). Получают их взаимодействием диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. Перерабатывают эти лаки в виде растворов полиамидокислоты, которая при повышенной температуре образует имидный цикл.

Для изготовления полиимидных лаков в качестве растворителей используют растворители амидного типа (N-метилпирролидон, диметилацетамид, диметилформамид). Эти растворители могут вызывать коррозию, поэтому оборудование по переработке полиимидных лаков должно соответствовать особым требованиям к коррозионной стойкости.

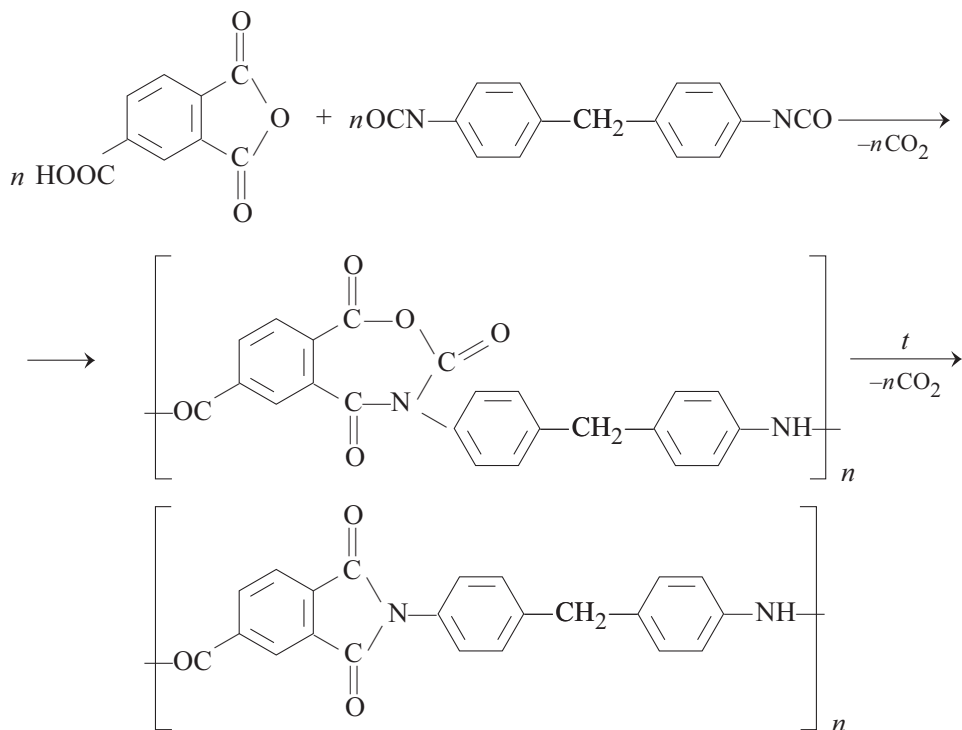
Полиимидные покрытия могут выдерживать температуру 260—290 °С в течение нескольких недель, сохраняя при этом свои защитные свойства. По твердости, износостойкости они значительно превосходят другие органические покрытия и приближаются к фарфору. Электроизоляция на основе полиимидного лака имеет высокую теплопроводность, химическую и коррозионную стойкость. Провода, имеющие такую изоляцию, выдерживают тепловые удары до 400 °С, они также могут работать и в области низких температур, до –269 °С. Срок службы при температуре 250 °С составляет около 20 тыс. ч (более 2 лет), а при 200 °С — 100 тыс. ч (более 11 лет).

Полиимидные лаки используются в качестве электроизоляционного материала (в электрических машинах, для эмалирования проводов), связующего компонента для стеклопластиков и слоистых пластиков, пленкообразующих веществ, для защиты деталей газотурбинных двигателей, для изготовления термоустойчивых фотосопротивлений, термостойких клеевых соединений, фольгированных диэлектриков.

Изготовление полиимидных лаков — процесс трудоемкий, а их себестоимость высока по сравнению с себестоимостью других лаков. Учитывая тот факт, что гарантийный срок хранения лаков на полиимидной основе не превышает 2—3 мес, такие лаки применяют только в тех случаях, когда требуется большой запас прочности изоляции по термостойкости.

Эмаль-провода, изготовленные с применением полиамидимидных лаков, характеризуются несколько меньшей температурой длительной эксплуатации (200—210 °С). Как правило, они либо вообще не содержат растворителей крезольного типа, либо их доля в сумме растворителей не превышает 8—10 %.

Наиболее часто полиамидимиды получают взаимодействием 4,4'-дифенилметандиизоцианурата с тримеллитовым ангидридом:



Полиамидимидные покрытия характеризуются высокими электроизоляционными и физико-механическими свойствами. Однако у таких лаков есть несколько серьезных недостатков, которые воспрепятствовали их широкому распространению. С одной стороны, это дороговизна сырьевых материалов, используемых при изготовлении, а с другой — очень высокая чувствительность лаков к влаге и некоторым другим веществам. Если в крезолсодержащих лаках, например полиэфирах, содержание воды достигает 0,5—0,7 % масс., что практически не сказывается на свойствах эмаль-лака и изготовленных на нем проводов, то попадание влаги в полиамидимидный лак в количестве 0,1 % масс. приводит к существенному снижению эластичности эмалевой пленки и адгезии покрытия к поверхности металла, а в количестве порядка 0,5 % масс. — к интенсивному высаждению полимерной основы лака.

В качестве разбавителя в полиамидимидных лаках используют легколетучие вещества (например, ксилолы). Поэтому в процессе хранения эти лаки достаточно быстро, по сравнению с лаками других классов, набирают вязкость, что существенно осложняет их переработку.

Полиуретановые лаки применяют при изготовлении проводов с температурным индексом 130—180 °С. Такие провода обладают набором ценных свойств, главным из которых является их способность облуживаться. Однако полиурета-

новая изоляция эмаль-проводов имеет низкую стойкость к термоудару и высокую, в сравнении с полиэфирными лаками, термопластичность. Поэтому объемы потребления полиуретановых лаков в нашей стране невелики. Олигомерную основу для изготовления полиуретановых лаков получают при температуре 230—240 °С путем взаимодействия олигоэфиримидов с триизоцианатами в присутствии органических солей цинка (преимущественно нафтената или октоата).

Для повышения термостойкости и снижения термопластичности полиуретановых лаков предложено вводить в состав реакционной смеси гидроксиполиэтиленпропилентерефталат при температуре каплепадения 85—95 °С. В качестве растворителей для полиуретановых эмаль-лаков повышенной термостойкости, например марки УР-973, используются традиционные растворители фенольного ряда, а в качестве разбавителя — сольвент нефтяной.

3.7. Электроизоляционные эмали и герметики

Эмали — жидкие составы, состоящие из кремнийорганических и других лаков, пигментов и растворителей. В зависимости от выбранного пигмента изменяются свойства эмалей. Для изготовления кремнийорганических эмалей применяют лаки КО-915, КО-917, КО-918, КО-945 и пигменты диоксид титана, железный сурик и т.п. В новых покрывных электроизоляционных эмалях холодной и горячей сушки классов нагревостойкости F и H в качестве связующего используют гетероцепные полимеры.

Технологический процесс производства эмалей заключается в перетире пигментов, их совмещении и фильтрации готовой продукции. Перетир пигментов осуществляют в обычных шаровых мельницах совместно с небольшой порцией лака (10—15 % рецептурной загрузки) и получают пасту. При вращении мельницы приходят в движение кремниевые (или фарфоровые) шары, с помощью которых происходит истирание пигмента и смешение его с порцией лака. Для перетира пигментов также применяют различные валковые краскотерочные машины (наиболее распространенной является трехвалковая краскотерка). В настоящее время наиболее эффективным считается метод диспергирования паст пигментов на бисерных мельницах. Диспергирующий эффект возникает благодаря шарикам (бисер размером 0,8—3 мм), которые совершают поступательные и вращательные перемещения. Шарики ударяются друг о друга и о стенки и другие поверхности в камере диспергирования. В результате этого агломераты подвергаются сжатию (разрушению) и сдвиговым деформациям. Для смешения приготовленных таким образом паст используются обычные смесители с механическим приводом. Фильтрация осуществляется через специальные фильтры или через несколько слоев марли и ваты.

В зависимости от температуры сушки эмали делят на эмали печной и воздушной сушки.

Эмали класса нагревостойкости F

Эмаль ЭП-9111 (табл. 3.12) — эпоксиэфирная эмаль холодной сушки представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в эпоксиэфирном лаке, летучая часть — ксилол или сольвент.

Основная область применения эмали ЭП-9111 — электроизоляционные покрытия обмоток электрических машин и других деталей электрооборудования, в силовых цепях локомотивов и электропоездов, подверженных поверхностному перекрытию дугой высокого напряжения.

Отличительной особенностью эмали является высокая скорость высыхания покрытия на воздухе — менее 4 ч при 20 °С (у аналогичных по области применения эмалей ГФ-92ХС и КО-983 время сушки при 20 °С составляет 24 ч).

Нагревостойкость эмали ЭП-9111 выше, чем у эмали ГФ-92ХС и ГФ-92ГС (класс В).

От эмали КО-983 эмаль ЭП-9111 отличается также однокомпонентностью и значительно более низкой ценой, поэтому экономически оправдано ее применение вместо эмали КО-983 в электрических машинах с изоляцией класса нагревостойкости не выше класса F.

Таблица 3.12

Основные свойства эмали ЭП-9111 (по ТУ 2312-025-05758799—97)

Показатель	Норма по ТУ
Внешний вид и цвет покрытия	Однородная полуглянцевая поверхность; цвет красно-коричневый, серый, зеленый
Условная вязкость по ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при 20 °С, с	140±20
Содержание нелетучих веществ, %	55—65
Время высыхания эмали до степени 3 при 18—22 °С, ч, не более	4
Адгезия покрытия эмали, баллы, не более	1
Электрическая прочность, МВ/м, не менее:	
<i>R</i> при 15—35 °С, влажности 45—75 %	30
24 ч при 23 °С, влажности 93 %; при 15—35 °С, влажности 45—75 %	10
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · М, не менее:	
<i>R</i> при 15—35 °С, влажности 45—75 %	$1 \cdot 10^{11}$
24 ч при 23 °С, влажности 93 %; при 15—35 °С, влажности 45—75 %	$1 \cdot 10^8$
Дугостойкость, с, не менее	3
Трекингостойкость при напряжении 175 В	Группа Г (50 капель электролита)

Примечание. Уровень физико-механических и диэлектрических свойств получен на образцах покрытий после сушки в режиме: 24 ч при 15—35 °С и дополнительно 3 ч при 130 °С.

Изделия, покрытые эмалью ЭП-9111, могут эксплуатироваться в условиях открытой атмосферы умеренного (У1) и холодного (ХЛ1) климата в течение не менее 5 лет, тропического (Т1) климата не менее 2 лет.

Результаты испытаний показывают, что после 40 циклов выдержки в соответствующих климатических условиях диэлектрические свойства покрытий практически не изменились, а в некоторых случаях повысились по сравнению с исходными и были на уровне: $\rho_V = 2 \cdot 10^{13}$ Ом $\cdot$ м, $E_{пр} = 60$ мВ/м.

Эмаль ЭП-9111 серого цвета выдерживает ускоренные климатические испытания для условий эксплуатации У2, УХЛ2 и Т2 (15 циклов). Эмаль испытана в системах покрытий с компаундом ПК-11 и грунтовкой ГФ-021. В обеих системах покрытий адгезия сохраняется на уровне 1 балла после выдержки в указанных выше условиях. Эмаль можно наносить на окрашиваемую поверхность кистью, наливом, пневмораспылением. При нанесении пневмораспылением эмаль разбавляют до рабочей вязкости 20 — 30 с по ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) ксилолом, сольвентом или этилцеллозольвом. При нанесении кистью вязкость должна быть в пределах 60—100 с. Рекомендуются следующие режимы сушки покрытий эмалью ЭП-9111:

- для неподвижных частей электрических машин — 4 ч на воздухе;
- для сохраняющихся частей электрических машин — 0,5 ч на воздухе при 15—35 °С и дополнительно 3 ч при 130 °С.

Эмаль ЭП-992, ЭП-992Р, ЭП-992Э — эпоксидномеламиновые эмали горячей сушки, представляют собой суспензии пигментов и наполнителей в модифицированных эпоксидных лаках с добавлением меламиноформальдегидной смолы, летучая часть — ксилол или сольвент.

Эмаль ЭП-992 применяют для покрытия лобовых частей, секций катушек и других деталей электрических машин и аппаратов с изоляцией классов нагревостойкости В и F, в том числе для вращающихся частей (якорей, роторов) и для окрашивания постоянных непроволочных резисторов, других радиодеталей. Так, эмаль ЭП-992 зеленого цвета используют вместо эмали ЭП-91 для окрашивания якорей электрических машин постоянного тока напряжением до 1,2 кВ с изоляцией класса нагревостойкости F. Эмаль образует ровное, гладкое и блестящее покрытие, обладающее высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами. По сравнению с эмалью ЭП-91 эмаль ЭП-992 имеет мягкий режим сушки: при температуре 160 °С время высыхания покрытия якоря составляет не более 0,5 ч.

Эмаль ЭП-992 бледно-зеленого цвета применяют для окрашивания постоянных непроволочных резисторов как общего назначения, так и прецизионных и высокочастотных с номинальной мощностью рассеяния 0,0062—2 Вт. Покрытия эмалью обеспечивают работоспособность резистора при температуре окружающей среды до 85 °С в течение 25 тыс. ч.

Эмаль ЭП-992Р предназначена для окрашивания постоянных непроволочных резисторов, в том числе с цветной кодовой маркировкой. По сравнению с ЭП-992 имеет более высокое минеральное наполнение, обладает хорошими тик-

сотропными свойствами, после нанесения образует ровное, гладкое и матовое покрытие. Использование ЭП-992Р бледно-зеленого цвета для окрашивания постоянных непроволочных резисторов вместо эмали ЭП-925 позволило снизить температуру сушки на 20 °С при высоком качестве покрытия.

Эмаль ЭП-992Э предназначена для электроизоляционных покрытий повышенной эластичности и стойких к термоциклированию.

Эмаль ЭП-992Э голубого цвета применяют для окрашивания постоянных непроволочных резисторов на автоматизированных установках с терморadiaции-

Таблица 3.13

Свойства эмалей ЭП-922, ЭП-922Э, ЭП-922Р

Показатель	Требования для эмалей марок		
	ЭП-992	ЭП-992Э	ЭП-992Р
Внешний вид и цвет покрытия	ЭП-992 — гляцевая поверхность; ЭП-992Э и ЭП-992Р — матовая поверхность. Цвет покрытий красно-коричневый, кремовый, бледно-зеленый, зеленый, голубой		
Условная вязкость по ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при 20 °С, с	60—90		
Массовая доля нелетучих веществ, %	52—60	55—65	55—65
Время высыхания покрытия до степени 3, ч, не более:			
при (165 ± 5) °С	10	10	10
при (200 ± 5) °С	4	4	4
Твердость покрытия, условных единиц, не менее	0,6		
Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	1		
Адгезия покрытия, баллы, не более	1		
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:			
R при 15—35 °С, влажности 45—75 %	1 · 10 ¹²		
24 ч при 23 °С, влажности 93 %; при 15—35 °С, влажности 45—75 %	1 · 10 ¹¹		
Электрическая прочность, МВ/м, не менее:	60		
R при 15—35 °С, влажности 45—75 %	50		
24 ч при 23 °С, влажности 93 %; при 15—35 °С, влажности 45—75 %	—		
Дугостойкость, с, не менее	—	—	5
Трекингостойкость при напряжении 175 В	—	—	Группа Г, 50 капель электролита

Примечание. Указанный уровень физико-механических и диэлектрических свойств получен на образцах покрытий, высушенных по режиму: 10 мин на воздухе (при 15—35 °С) и дополнительно 30 мин при 160 °С.

онной сушкой покрытий. Благодаря применению в рецептуре эмали высокоэластичного пленкообразователя, а также оптимальному содержанию пигментов и наполнителей покрытия выдерживают испытания термоциклированием (перепад температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ — не менее шести циклов).

При окрашивании узлов электрических машин и аппаратов эмаль ЭП-992 наносят пневмораспылением с помощью ручного краскораспылителя. Перед нанесением эмали пневмораспылением ее предварительно разбавляют ксилолом, сольвентом или этилцеллозольвом до условной вязкости 20—30 с по ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм). Эмаль наносят один или два слоя в зависимости от толщины покрытия. После нанесения каждого слоя и сушки на воздухе в течение 15—30 мин покрытие подвергают горячей сушке при температуре 160—170 $^{\circ}\text{C}$, время сушки составляет 0,5—1,0 ч.

Эмали ЭП-992, ЭП-992Р, ЭП-992Э наносят на окрашиваемые постоянные непроволочные резисторы окунанием на механизированной линии окраски-сушки. Перед нанесением эмали разбавляют этилцеллозольвом до рабочей вязкости 20—30 с (ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм). Сушку покрытий производят терморadiационным способом при температуре 160—180 $^{\circ}\text{C}$ в течение 10—15 мин (время прохождения резистором сушильной камеры).

Основные свойства эмалей ЭП-992, ЭП-992Р, ЭП-992Э приведены в табл. 3.13.

Эмали класса нагревостойкости Н

Кремнийорганическая эмаль горячей сушки КО-976 представляет собой суспензию пигмента в модифицированном кремнийорганическом лаке, летучая часть включает в себя ксилол и толуол.

Эмаль КО-976 предназначена для покрытий обмоток, других деталей и узлов электрических машин с изоляцией класса нагревостойкости Н, имеющих повышенные ресурс и надежность. Чаще всего это специальные электрические машины, например судовые, работающие в условиях повышенной влажности, факторов тропического климата, воздействия солей и масла. Эмаль обладает хорошими диэлектрическими свойствами и характерно высокой для кремнийорганических материалов термоэластичностью.

К недостаткам эмали можно отнести ее трехкомпонентность (собственно эмаль и две комплекующие добавки — сиккатив и катализатор), а также высокую стоимость, определяемую ценой полуфабрикатного кремнийорганического лака.

Перед применением в неразбавленную эмаль в состоянии поставки (с массовой долей нелетучих веществ $70 \pm 3\%$) вводят комплекующие добавки — сиккатив и раствор тетрабутоксититана в количестве по 0,7 г каждой на 100 г эмали и тщательно перемешивают. Эмаль с введенными добавками должна быть использована в течение 5 сут во избежание ухудшения технологичности эмали и свойств покрытия.

Эмаль КО-976 наносится на окрашиваемую поверхность пневмораспылением с помощью ручного краскораспылителя. При окрашивании пневмораспылением эмаль с введенными в нее добавками дополнительно разбавляют толуолом или ксилолом до рабочей вязкости 20—30 с (ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм) и наносят один или два слоя с промежуточной сушкой на воздухе в течение 15—30 мин. Окончательная сушка покрытия производится при температуре 200 °С в течение 12 ч.

Эмаль КО-983 — кремнийорганическая эмаль холодной сушки представляет собой суспензию пигмента в модифицированном кремнийорганическом лаке, летучая часть включает ксилол и толуол. Эмаль применяется на ремонтных предприятиях для покрытия обмоток и деталей электрических машин и аппаратов, работающих при длительно допустимой температуре до 180 °С, а также для устранения дефектов покрытий эмалью КО-976. Эмаль имеет высокие значения термоэластичности (не менее 100 ч при 200 °С) и дугостойкости (не менее 6 с), хорошими диэлектрическими свойствами.

К недостаткам следует отнести двухкомпонентность, что предусматривает точную дозировку катализатора сушки при подготовке эмали к применению, а это не всегда возможно в условиях ремонтных предприятий. Часто катализатор вводится «на глазок», что приводит к снижению физико-механических и диэлектрических свойств покрытия, ухудшению сушки или уменьшению «жизненности» эмали. Срок жизни эмали КО-983, т.е. время, в течение которого с эмалью можно работать после введения катализатора, составляет 6—7 ч. Эмаль наносится на окрашиваемую поверхность пневмораспылением или кистью. Перед применением эмаль разбавляют до рабочей вязкости толуолом или ксилолом, затем вводят и тщательно перемешивают катализатор (полиэтиленполиамины). Катализатор вводят в количестве 0,9 г на 100 г неразбавленной эмали (в состоянии поставки). Рабочая вязкость эмали для окраски пневмораспылением должна составлять 20—30 с, для окраски кистью — 60—90 с (ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм).

Покрытие эмалью КО-983 сушат на воздухе при температуре 15—35 °С, время высыхания до степени 3 составляет не более 24 ч. При окрашивании ответственных узлов электрических машин, например вращающихся частей, рекомендуется кроме воздушной дополнительная горячая сушка покрытий при температуре 130 °С в течение 3 ч.

Основные свойства кремнийорганических эмалей КО-976 и КО-983 (по техническим условиям) приведены в табл. 3.14.

Эмаль ПЭ-9114 (табл. 3.15) — полиэфиризоциануратэпоксидная эмаль горячей сушки представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в полиэфиризоциануратэпоксидном лаке с введением структурирующей добавки, в качестве растворителя используется этилцеллозоль.

Эмаль применяют для получения электроизоляционных покрытий постоянных непроволочных резисторов, других радиодеталей, работающих при дли-

Таблица 3.14

Свойства эмалей КО-976, КО-983

Показатель	Норма для эмалей марок	
	КО-976	КО-983
Цвет покрытия	Красно-коричневый	
Условная вязкость по ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при 20 °С, с	40—100	
Массовая доля нелетучих веществ, %	67—73	
Время высыхания покрытия до степени 3, ч, не более:		
при 15—35 °С	—	24
при 200 °С	0,5	—
Термоэластичность при температуре 200 °С, ч, не менее	48	100
Маслостойкость, Н, не менее	80	50
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:		
R при 15—35 °С, влажности 45—75 %	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$
R при 180 °С, влажности < 20 %	$1 \cdot 10^{10}$	—
24 ч при 23 °С, влажности 93 %; при 15—35 °С, влажности 45—75 %	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$
после пребывания в течение 48 ч в соленой воде при 15—35 °С	$1 \cdot 10^8$	—
Электрическая прочность, МВ/м, не менее:		
R при 15—35 °С, влажности 45—75 %	50	50
R при 180 °С, влажности < 20 %	25	—
24 ч при 23 °С, влажности 93 %; при 15—35 °С, влажности 45—75 %	25	—

Примечание. Приведенные физико-механические и электрические свойства получены на образцах покрытий, высушенных по режимам:
 КО-983 — 24 ч на воздухе при температуре 15—35 °С и дополнительно 3 ч при температуре 130 °С;
 КО-976 — 15 мин на воздухе при температуре 15—35 °С и 12 ч при температуре 200 °С.

тельно допустимой температуре до 200 °С, а также для окраски обмоток узлов электрических машин с изоляцией класса нагревостойкости Н. Области применения эмали сходны с таковыми для эмали ЭП-91, но эмаль ПЭ-9114 отличается более высокими нагревостойкостью, адгезией и термоэластичностью покрытий.

Эмаль ПЭ-9114 зеленого цвета имеет высокие значения показателей дугоустойкости (не менее 8 с) и трекинговости (группа В — 50 капель электролита при напряжении 380 В). Эмаль бледно-зеленого цвета применяется для получения электроизоляционных покрытий постоянных непроволочных резисторов типа С2-33 (нагревостойких), обеспечивающих работоспособность резисторов при температуре 200 °С в течение не менее 25 тыс. ч и выдерживающих испытание термоциклированием (перепад температур от –60 до 200 °С — шесть циклов).

Таблица 3.15

Свойства покрывной эмали ПЭ-9114 (ТУ 2312-057-05758799)

Показатель	Норма по ТУ
Внешний вид и цвет покрытия эмали	Полуглянцевая или матовая поверхность. Цвет покрытия эмали: красно-коричневый, голубой, зеленый, бледно-зеленый
Условная вязкость по ВЗ-246 (диаметр сопла 4 мм) при 20 °С, с	60—150
Массовая доля нелетучих веществ, %	55—65
Время высыхания покрытия до степени 3 при 190 °С, ч, не более	1
Термоэластичность покрытия эмали при 180 °С, ч, не менее	50
Эластичность покрытия эмали при изгибе, мм, не более	1
Твердость покрытия эмали, усл. ед., не менее	0,6
Адгезия покрытия эмали, баллы, не более	1
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:	
<i>R</i> при 15—35 °С, влажности 45—75 %	$1 \cdot 10^{12}$
<i>R</i> при 180 °С, влажности < 20 %	$1 \cdot 10^{10}$
24 ч при 23 °С, влажности 93 %; при 15—35 °С, влажности 45—75 %	$1 \cdot 10^{11}$
Электрическая прочность, МВ/м, не менее:	
<i>R</i> при 15—35 °С, влажности 45—75 %	50
<i>R</i> при 180 °С, влажности < 20 %	30
24 ч при 23 °С, влажности 93 %; при 15—35 °С, влажности 45—75 %	40

Примечание. Уровень физико-механических и диэлектрических свойств получен на образцах покрытий, высушенных по режимам: 15 мин на воздухе при температуре 15—35 °С и 3 ч при температуре 190 °С.

Эмали ПЭ-9114 зеленого цвета применяют для покрытия обмоток электрических машин с изоляцией класса нагревостойкости Н вместо эмали КО-976. Рецептура эмали скорректирована для повышения смачивающей способности, т.е. улучшения разлива по поверхности отвержденной пленки пропиточного лака или компаунда. Повышена также седиментационная устойчивость эмали, что исключает выседание пигментов и наполнителя и образование ими плотного осадка в процессе хранения. Эмалью ПЭ-9114 зеленого цвета покрывают обмотки электрических машин напряжением до 1,2 кВ (в том числе тяговых) с изоляцией класса нагревостойкости Н. Покрытия наносят по обмоткам, пропитанным компаундом Элпласт180 ИД и лаками КО-916К, ИД-9152.

На обмотки, узлы и детали электрических машин эмаль наносят пневмораспылением; постоянные непроволоочные резисторы — погружением в эмаль на механизированных линиях окраски-сушки.

Эмаль предварительно разбавляют этилцеллозольвом до рабочей вязкости 20—30 с (ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм). Рекомендуется наносить эмаль ПЭ-9114 на пропитанные обмотки электрических машин двумя слоями с промежуточной сушкой каждого слоя на воздухе в течение 0,5—1 ч. Затем обмотки просушивают в печи при температуре 180—200 °С в течение 2—3 ч. При окрашивании постоянных непроволоочных резисторов наносят 3—11 слоев эмали в зависимости от назначения изделия, каждый слой высушивают терморadiационным способом при температуре 190—200 °С в течение 18—20 мин.

Электроизоляционные герметики

Для заполнения пустот, неплотностей, щелей различных деталей и узлов электрических машин и аппаратов, для заделки мест впайки проводников обмотки якоря в коллекторные пластины и стыка их с миканитовым конусом в машинах постоянного тока в целях защиты от проникновения влаги, пыли, минеральных масел применяют электроизоляционные герметики. Герметик представляет собой тиксотропную композицию, состоящую из термоотверждаемого связующего, минеральных наполнителей и отвердителя.

Наполнение и диспергирование герметиков осуществляют на специальном оборудовании — смесителях для высоковязких веществ. Наиболее часто в качестве связующих используют различные сочетания эпоксидных смол в зависимости от класса нагревостойкости герметика. Основные технические характеристики герметиков приведены в табл. 3.16.

Таблица 3.16

Основные технические характеристики герметиков и заливочного компаунда

Показатель	Марка компаунда		
	ЭКЗ	Эпизам-0014	Эпизам-0020
Внешний вид	Вязкая масса	Паста	Паста
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:			
R при 15—35 °С, влажности 45—75 %	$1 \cdot 10^{12}$	—	—
24 ч при 23 °С, влажности 93 %; при 15—35 °С, влажности 45—75 %	$1 \cdot 10^{11}$	—	—
Стойкость к термостарению при 180 ± 5 °С, не менее	—	50	—
Время отверждения при 140 ± 2 °С, ч, не более	—	2	
Водопоглощение при 15—35 °С/24 ч, %, не более	—	0,5	
Дугостойкость, с	—	11,2	7,5

Для изготовления герметика Эпизам-0020 (класс нагревостойкости F) используют связующее на основе эпоксидно-диановой смолы со специальными добавками. Герметик наносят шпателем и затем изделие сушат при температуре 140—160 °С в течение 5—8 ч.

При изготовлении герметика Эпизам-0014 (класс нагревостойкости H) используют связующее на основе смеси эпоксидно-эфирной и эпоксидиановой смол со специальными добавками. Герметик наносят шпателем и затем изделие сушат при 140 °С в течение 5 ч.

Для герметизации катушек, дросселей, трансформаторов, электромагнитов и других приборов используют заливочные компаунды, например компаунд ЭКЗ. Композиция компаунда ЭКЗ состоит из связующего, минерального наполнителя и отвердителя. В отличие от герметиков, заливочные компаунды при их переработке не должны обладать тиксотропными свойствами.

Глава четвертая

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Лакоткани

Лакоткань — это гибкий электроизоляционный материал, представляющий собой ткань, пропитанную связующим, с последующей сушкой и термообработкой. Сочетание механической прочности, гибкости и электрической прочности сделали лакоткань незаменимой частью любой системы изоляции. Лакоткани используются в электромашиностроении, приборостроении, радиотехнике, производстве кабелей. Использование разнообразных наполнителей и связующих позволяет изготавливать лакоткани со свойствами, рассчитанными на различные классы нагревостойкости.

В качестве наполнителя для изготовления лакотканей используют такие материалы, как хлопчатобумажные и шелковые ткани, синтетические ткани (капрон), стеклоткани. Наполнители создают основу любой лакоткани и обеспечивают ее механические характеристики. Пропитывающие составы обеспечивают на поверхности ткани тонкую и прочную эластичную пленку с высокими электроизоляционными свойствами. Для пропитки используются связующие различной природы: масляные, битумно-масляные, масляно-алкидные, полиэфирноэпоксидные, кремнийорганические, растворы каучуков и латексов.

К тканям, используемым в качестве основы любой лакоткани, предъявляются определенные требования. Они должны вырабатываться из волокон высокой механической прочности, иметь полотняное переплетение, быть тонкими и плотными. Недопустимо наличие ворса на поверхности ткани, так как это приводит к ухудшению внешнего вида лакоткани и к ее разнотолщинности. Обработка ткани не должна ухудшать адгезию связующего к волокнам, в противном случае это вызовет снижение влагонепроницаемых и электрических свойств лакоткани. С этой целью хлопчатобумажные ткани подвергают расшлихтовке и опаливанию с обеих сторон для удаления ворса. Шелковые ткани обрабатывают специальными растворами («отваривают») для удаления серицина, препятствующего глубокой пропитке. Дополнительно, непосредственно перед пропиткой, ткани каландрируют — пропускают через горячие валы каландра для выравнивания утолщений, разглаживания складок и придания тканям ровной гладкой поверхности.

Основные характеристики хлопчатобумажных, шелковых и капроновых тканей, используемых в производстве лакотканей, приведены в табл. 4.1.

На основе капроновой ткани и масляного лака производят наиболее эластичные лакоткани марок ЛКМ-105, ЛКМС-105. К существенным недостаткам этих

Таблица 4.1

Основные характеристики тканей

Наименование	Поверхностная плотность, г/м ²	Толщина, мкм	Количество нитей		Разрывная нагрузка, Н	
			по основе	по утку	по основе	по утку
Перкаль Б-Э	64 ± 3	100	44 ± 1	48 ± 1,5	250	210
Ткань ЭИ-1	100 ± 5	130	32 ± 1	32 ± 1	340	310
Ткань шелковая «Эксцельсиор»	17 ± 1	48 ± 4	50 ± 1	46 ± 1	120	120
Ткань капроновая «Эксцельсиор»	85 ± 10	16 ± 2	51 ± 2	49 ± 1	170	170

тканей относят недостаточную стойкость к кратковременному повышению температур и большую усадку при воздействии тепловых нагрузок. Связано это с невысокой теплостойкостью капроновой нити. Лакоткани ЛКМ применяют для работы на воздухе при нормальных условиях. Лакоткани ЛКСМ отличается повышенной электрической прочностью, может использоваться для работы в трансформаторном масле.

Лакоткани на основе хлопчатобумажной ткани и масляного лака ЛХМ-105, ЛХММ-105 обладают высокими диэлектрическими свойствами, большой прочностью при растяжении, стойкостью к воздействию минеральных масел и бензина. В то же время эти ткани значительно теряют эластичность под воздействием тепловых нагрузок. Ткани могут работать как на воздухе (ЛХМ), так и в трансформаторном масле (ЛХМС), в том числе горячем (ЛХММ).

На основе шелка и масляных лаков изготавливают шелковые лакоткани марок ЛШМ-105, ЛШМС-105. Они отличаются от других лакотканей высоким удлинением и хорошими диэлектрическими свойствами. Свое применение они находят в тех случаях, когда требуется малая толщина изоляции при высоких значениях пробивного напряжения.

Все эти лакоткани используются в качестве электроизоляционного материала в системах изоляции класса нагревостойкости А (105 °С).

Выпускаются лакоткани следующих толщин: ЛКМ-105 — от 0,10 до 0,15 мм, ЛХМ-105 — от 0,15 до 0,30 мм, ЛШМ-105 — от 0,08 до 0,15 мм.

При изготовлении лакотканей используются масляные лаки, такие как № 401 на основе уваренного льняного масла и № 438 на основе смеси льняного и тунгового масел. Эти масла относят к группе высыхающих масел, способных создавать на поверхности наполнителя лаковую пленку, обладающую высокими электроизоляционными свойствами.

Схема машины для трехкратной пропитки наполнителя приведена на рис. 4.1. Технологический процесс изготовления лакоткани заключается в следующем. Ткань с рулона через систему перевальных валов поступает в ванночку с лаком. При прохождении через нижний перевальный вал связующее частично проникает внутрь ткани. Затем пропитанное полотно направляется в

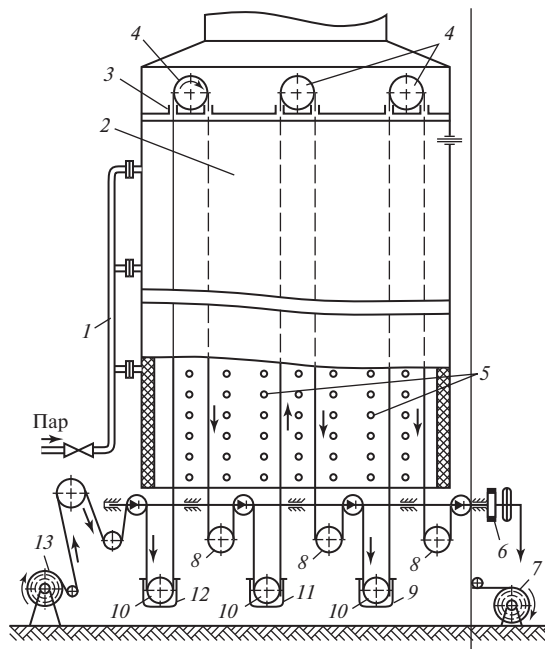


Рис. 4.1. Схема машины для трехкратной пропитки ткани:

1 — паровой трубопровод; 2 — шахта машины; 3 — заслонки; 4 — верхние перевальные валы; 5 — змеевики; 6 — фрикцион; 7 — приемный механизм; 8 — система нижних валиков; 9, 11, 12 — ванны; 10 — перевальные валики; 13 — отпусной механизм

сушильную камеру, где удаляется растворитель и подсушивается лаковый слой. Скорость движения полотна, температура в шахте подбираются таким образом, чтобы обеспечить постепенное удаление растворителя и равномерное растекание пленки лака по поверхности ткани. Чем меньше толщина лаковой пленки, тем более равномерно растекается лак по поверхности ткани. Для этой цели изготовление лакоткани производят путем трехкратной пропитки. После первой пропитки и подсушки в шахте машины полотно поступает во вторую пропиточную ванну, снова в шахту, затем в третью ванночку. После третьей пропитки и сушки связующее полностью отверждается. Толщина каждого слоя лаковой пленки обеспечивается за счет определенной скорости пропитки и концентрации связующего в ванне. В процессе первой пропитки происходит смачивание ткани и удаление воздуха из волокон, при второй и третьей пропитках формируется лаковая пленка, обеспечивающая требуемые технические характеристики лакоткани. В некоторых случаях лакоткани изготавливают путем двукратной пропитки. Как правило, это относится к тонким лакотканям, когда получить необходимую толщину лакового слоя при трехкратной пропитке довольно сложно.

Скорость пропитки в зависимости от марки и толщины лакоткани может изменяться от 20 до 60 м/ч, при этом температура в шахте варьируется в пределах 120—150 °С. Более высокие значения скорости пропитки соответствуют

высоким температурам в шахте машины и наоборот. Шахта пропиточной машины имеет высоту 8—12 м и разделяется на несколько зон, при этом температура на входе в шахту должна быть минимальной, постепенно возрастающая по мере увеличения высоты шахты. Это необходимо для постепенного удаления растворителя и формирования гладкой и ровной пленки лака без пузырей и вздутий. Поскольку высоких температур при изготовлении лакотканей не требуется, для обогрева машин, в основном, используется пар. Паровой обогрев обеспечивает очень мягкий режим сушки и позволяет получить эластичную лаковую пленку.

В процессе изготовления лакоткани осуществляется контроль толщины материала. Готовая лакоткань на приемном механизме наматывается в рулоны, которые по достижении определенного диаметра снимают с машины и устанавливают на перемоточный станок. Затем производят контроль толщины и внешнего вида лакоткани и ее разбраковку.

Лакоткани, в которых в качестве наполнителя используется электроизоляционная стеклоткань, называют стеклолакотканями.

Использование стеклоткани в сочетании с различными связующими позволяет повысить механические характеристики и нагревостойкость лакотканей и получать стеклолакоткани, рассчитанные на различные классы нагревостойкости.

При изготовлении стеклолакотканей используются электроизоляционные стеклоткани 2-го класса толщиной 62, 80 и 100 мкм по ГОСТ 19907. Для получения таких стеклотканей применяют волокна, обработанные парафиновой эмульсией. Для изготовления специальных марок стеклолакотканей перед пропиткой для повышения адгезии связующего осуществляют отжиг замасливателя на специальном оборудовании при температуре 300—400 °С. Однако этот процесс не нашел широкого распространения, поскольку механические характеристики наполнителя при этом в значительной степени снижаются.

В зависимости от используемых связующих изготавливают стеклолакоткани различных марок.

Стеклолакоткани марок ЛСМ-105/120 и ЛСММ-105/120 изготавливают на основе масляных связующих методом трехкратной пропитки на паровых пропиточных машинах. Стеклолакоткани производят толщиной 0,12; 0,15; 0,17 мм и используют для изоляции электрических машин и аппаратов, длительно работающих при температуре 120 °С.

При изготовлении стеклолакоткани ЛСП-130/155 используют полиэфирно-эпоксидные связующие марки ПЭ-942. Стеклолакоткань выпускают толщиной 0,12; 0,15; 0,17 мм и применяют в качестве электрической изоляции для машин, работающих при температуре 155 °С.

Стеклолакоткань ЛСК-155/180 изготавливают с использованием кремнийорганического лака КО-915, представляющего собой раствор полиорганосилоксановой смолы, модифицированной полиэфиром, в толуоле. Эту стеклолакоткань выпускают толщиной 0,12; 0,15; 0,17; 0,2 мм и применяют в системах изоляции класса Н.

В отличие от лакотканей и стеклолакотканей на масляном связующем, изготовление стеклолакотканей марок ЛСП и ЛСК осуществляется методом трехкратной пропитки на машинах, оснащенных высокотемпературным обогревом. Для обогрева машин используют высокотемпературные теплоносители. Необходимость такого обогрева вызвана тем, что при изготовлении стеклолакоткани ЛСП температура в шахте должна составлять 170—200 °С, а при изготовлении ЛСК температура достигает 200—220 °С. При изготовлении стеклолакоткани ЛСК для ускорения процесса сушки лака и получения качественной лаковой пленки в лак добавляют сиккатив. В остальном процесс изготовления стеклолакотканей ЛСП и ЛСК не отличается от описанного ранее.

Лакоткани и стеклолакоткани выпускают в рулонах и используют в виде лент, прокладок, оберток. При этом ленты нарезают как параллельно основе ткани, так и под углом 45°. Ленты, нарезанные диагонально, обладают большей эластичностью и используются для изолирования деталей неправильной формы.

Некоторые сравнительные технические характеристики лакотканей и стеклолакотканей различных марок приведены в табл. 4.2.

Важной характеристикой лакотканей является эластичность, определяемая как нагрузка для получения нормируемого относительного удлинения. Для определения эластичности образцы вырезают под углом 43—45° к основе ткани. Лакоткани более эластичны, чем стеклолакоткани, наиболее эластичной является капроновая лакоткань, а наименее эластичной — стеклолакоткань ЛСП. Характеристики эластичности лако- и стеклолакотканей приведены в табл. 4.3.

Кроме описанных выше, производят стеклолакоткани со специальными свойствами, такие, как стеклолакоткань марки ЛСКЛ, резиностеклолакоткань, фторопластовая лакоткань и др.

Таблица 4.2

Сравнительные характеристики лакотканей и стеклолакотканей

Марка	Толщина, мм	Удельная разрушающая нагрузка при растяжении, Н/см, не менее, на образцах, нарезанных			Среднее пробивное напряжение, кВ, не менее		
		вдоль основы	поперек основы	под углом 45°	до перегиба	после перегиба	при рабочей температуре
ЛХМ	0,15	45	35	30	6,0	3,6	4,0
ЛШМ	0,15	30	22	22	9,3	6,6	5,6
ЛКМ	0,15	30	22	22	8,5	6,5	5,4
ЛСМ	0,15	105	—	—	6,0	3,9	3,6
ЛСП	0,15	105	—	—	7,9	4,4	3,7
ЛСК	0,15	105	—	—	8,0	4,0	4,5
ЛСТР	0,16	70	—	—	6,5	—	—

Таблица 4.3

Сравнительные характеристики эластичности лакотканей и стеклолакотканей

Марка	Номинальная толщина, мм	Эластичность			Среднее значение пробивного напряжения в состоянии растяжения, кВ, не менее
		Нормированное относительное удлинение при растяжении, %	Допускаемые пределы средних значений нагрузок для получения нормированного относительного удлинения при растяжении, Н	Максимальное значение нагрузки для получения нормированного относительного удлинения при растяжении, Н	
ЛХМ-105	0,17	6	6—30	35	4,0
	0,20		6—30	35	4,8
	0,24		6—40	45	5,2
	0,30		12—48	52	5,5
ЛШМ-105	0,08		2—10	11	2,7
	0,10		2—12	14	3,0
	0,12		3—12	14	3,5
	0,15		3—14	17	4,0
ЛКМ-105	0,10	10	1—9	12	3,0
	0,12		2—10	12	4,0
	0,15		2—16	19	4,6
ЛСМ-105/120	0,15	6	5—20	25	3,5
	0,17		5—25	30	4,0
	0,20		6—30	35	4,3
ЛСП-130/155	0,12		5—38	40	3,8
	0,15		8—43	47	4,4
	0,17		10—45	50	4,8
ЛСК-155/180	0,12		4—32	38	3,9
	0,15		5—35	40	4,5
	0,17		7—40	45	5,0
	0,20		8—42	47	5,8

Стеклолакоткань ЛСКЛ изготавливают на основе стеклоткани и кремнийорганического связующего. Она обладает двусторонней липкостью и используется для дополнительной изоляции выводных концов, мест перегиба, деталей со сложной геометрической формой. Электрическая прочность этой стеклолакоткани невелика (среднее пробивное напряжение составляет не менее 0,8 кВ для толщины 0,12 и не менее 0,9 кВ для толщины 0,15 мм), поэтому ее использование в качестве основной изоляции ограничено. Липкость стеклолакоткани нормируется скоростью расклеивания, которая определяется следующим образом.

Полоску стеклолакоткани длиной 400 мм складывают пополам более липкой стороной внутрь, прокатывают стальным валиком на длине 150 мм, оставляя нескленными концы полосы примерно по 50 мм. Один конец ленты закрепляют в штативе, к другому подвешивают груз из расчета 1 Н на 1 см ширины полосы и замеряют время, необходимое для полного расклеивания образца. Значение скорости расклеивания должно составлять от 10 до 150 мм/мин. Стеклолакоткань выпускается по ТУ 16-90И37.0003.003ТУ толщиной 0,12 и 0,15 мм и используется в виде роликов различной ширины.

Стеклолакоткань ЛСТР представляет собой отверждающийся при нагревании электроизоляционный материал на основе стеклоткани, пропитанной терморезактивным связующим. Отличительной особенностью этой стеклолакоткани является ее способность к спеканию при повышенных температурах с образованием монолитной изоляции, которая не расслаивается и не имеет трещин. Стеклолакоткань выпускается в виде рулонов или роликов различной ширины и используется для изоляции выводных концов и сборочных единиц электрических машин.

Стеклолакоткани ЛСКЛ и ЛСТР используются в системах изоляции класса негорючести 155 °С.

Резиностеклолакоткань марки РСК изготавливают на основе стеклоткани и кремнийорганической эмали. Эта ткань отличается от обычных стеклолакотканей повышенной эластичностью и предназначена для механической защиты изоляции проводов.

Кремнийорганическую самослипающуюся резиностеклоткань РЭТСАР изготавливают на основе электроизоляционной стеклоткани и полиорганосилоксанового каучука. Она обладает способностью склеиваться при низкой температуре, а при нагревании образовывать эластичную монолитную изоляцию. Резиностеклоткань характеризуется высокой стойкостью к маслам (турбинному, трансформаторному) и воде. Резиностеклоткань применяется при температурах до 250 °С в качестве изоляции элементов обмоток электрических машин и аппаратов. Электрическая прочность резиностеклоткани РЭТСАР составляет не менее 20 кВ/мм, удельное объемное сопротивление — не менее $1 \cdot 10^{11}$ Ом · м.

Фторопластовая стеклолакоткань представляет собой стеклоткань, пропитанную суспензией на основе фторопласта 4Д. Изготовление фторлакоткани производят методом многократной пропитки с последующей термообработкой каждого слоя. Свойства фторопластовой стеклолакоткани в значительной степени отличаются от свойств других стеклолакотканей. Она более жесткая и упругая, обладает повышенной нагревостойкостью, химстойкостью, тропикостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами и используется при температурах до 250 °С в качестве основной изоляции в электрических машинах и трансформаторах, а также во вспомогательных целях как антиадгезионные прокладки при изготовлении различных композиционных материалов.

4.2. Намотанные материалы

Намотанные материалы представляют собой слоистые пластики с кольцеобразным поперечным сечением, изготовленные методом намотки лакированного или пропитанного наполнителя. Такие материалы называют цилиндрами и трубками и используют при изготовлении трансформаторов различных типов.

В качестве наполнителя при изготовлении намотанных материалов используют бумагу, хлопчатобумажную ткань, стеклоткань, в качестве связующих применяют фенолоформальдегидные, эпоксиднофенолоформальдегидные, эпоксидные и кремнийорганические смолы в виде растворов в органических растворителях.

Процесс изготовления намотанных материалов состоит из следующих технологических операций:

- пропитки или лакировки наполнителя;
- намотки пропитанного наполнителя;
- термообработки намотанных материалов;
- снятия изделий с оправки;
- механической обработки готовых материалов;
- лакировки.

Для намотки бумажно-бакелитовых цилиндров и трубок используется лакированная бумага. Изготавливают ее на основе намоточной бумаги марок ЭН-70, ЭН-85, выпускаемой по ГОСТ 1931. Такая бумага обладает достаточно низкой впитываемостью: для бумаги марки ЭН-70 впитываемость по Клемму составляет от 3 до 9 мм, для марки ЭН-85 — от 4 до 11 мм. В процессе лакировки связующее проникает внутрь бумаги только на небольшую толщину, обеспечивает определенное соотношение смолы и бумаги в готовом изделии и придает ему необходимые свойства. Для лакировки применяют фенолоформальдегидное связующее.

Лакируют бумагу на горизонтальной лакировальной машине. Поскольку бумага гигроскопична, перед использованием ее выдерживают в теплом помещении для кондиционирования и удаления влаги. Подготовленную к пропитке бумагу устанавливают на отпускном устройстве, которое оснащено карусельным механизмом для безостановочной смены рулона бумаги и обеспечения непрерывности процесса лакировки. Затем через систему перевальных валов бумага поступает на лакирующее устройство, состоящее из ванны с лаком и двух валов: захватывающего и лакирующего. Захватывающий вал забирает связующее из ванны и передает верхнему валу, тот, в свою очередь, переносит его на бумагу. Валы имеют принудительное вращение. Нанос смолы обеспечивается зазором между валами, концентрацией связующего, а также скоростью движения бумаги. Количество смолы на поверхности бумаги строго регламентируется. При пониженном нанесе смолы готовые изделия получаются недостаточно монолитными, а при повышенном — с пониженными механическими характеристиками.

Отлакированное полотно поступает в сушильную камеру машины, где происходит удаление летучих веществ и частичное отверждение смолы. Камера

разделена на зоны, обогрев каждой зоны независим и осуществляется паром, поступающим в змеевики-обогреватели. Кроме того, в сушильную камеру в направлении, противоположном движению бумаги, поступает теплый воздух, который создает воздушную подушку, поддерживающую бумагу на всем протяжении движения. После выхода из камеры бумага попадает на механизм продольной резки, рулон разрезается на полосы требуемой ширины, которые наматываются на гильзу приемного механизма. В процессе сушки бумаги образуются летучие вещества, которые собираются в вентиляционную трубу и удаляются на утилизацию.

Качество готовой бумаги контролируется по содержанию связующего, массовой доле летучих веществ и растворимости.

Для изготовления стеклотекстолитовых цилиндров и трубок используют электроизоляционные стеклоткани и связующие на основе эпоксидной смолы (эпоксиднофенолоформальдегидные, модифицированные эпоксидные), а также кремнийорганические. Для изготовления текстолитовых трубок и цилиндров применяют хлопчатобумажные суровые ткани, такие как миткаль, перкаль, бязь, а в качестве связующих — фенолоформальдегидную смолу. И в том и в другом случае наполнители предварительно пропитываются связующими.

Пропитка стеклотканей и хлопчатобумажных тканей осуществляется на вертикальных машинах, в качестве обогревающего агента используют пар или перегретую воду. Процесс пропитки идентичен пропитке наполнителей для листовых слоистых пластиков — стеклотекстолитов и текстолитов. Пропитанные ткани наматываются в рулоны. В пропитанных тканях контролируются такие параметры, как массовая доля связующего, летучих и растворимых веществ.

Изготовление намотанных материалов происходит на намоточных станках, представляющих собой систему трех вращающихся валов (рис. 4.2). Два ниж-

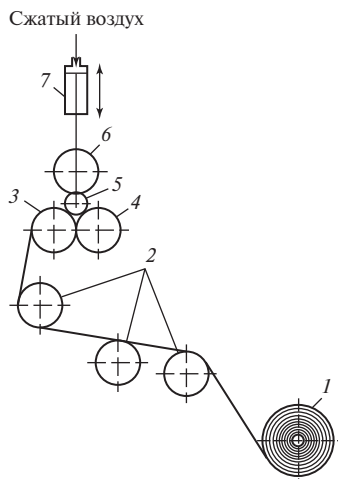


Рис. 4.2. Схема намоточного станка

них вала 3 и 4 являются опорными, верхний вал — прижимной 6. При намотке вал 6 опускается и обеспечивает нормированное давление на наматываемый материал за счет собственной массы, а также специального прижимного устройства 7. Намотка осуществляется на металлическую оправку 5, которая устанавливается на опорные валы. Перед началом намотки на оправку наносится тонкий слой смазки и наматывается предохранительная «рубашка». В качестве предохранительного слоя используют сухой или пропитанный наполнитель, а также полимерные пленки различной природы. Пропитанный наполнитель (бумага или ткань) устанавливается на отпусковой механизм 1 и через перевальные валы 2 подается на передний (обогреваемый) опорный вал 3, а затем на оправку 5. Проходя по нагретому валу, связующее размягчается, и при наматывании на оправку под давлением при-

жимного вала происходит склеивание слоев наполнителя. Вращение оправки осуществляется за счет вращения опорных валов. Для обеспечения более плотной намотки пропитанного наполнителя используют станки с принудительным вращением оправки. В процессе намотки контролируются и регулируются скорость вращения валов и температура греющего вала. Температурный режим намотки играет существенную роль в обеспечении качества готового изделия. В пропитанном наполнителе содержится значительное количество летучих веществ. Если температура вала намоточного станка будет недостаточной, то неудаленные летучие продукты останутся в изделии, что существенно снизит его качество. Если же температура будет слишком высокой, произойдет преждевременное отверждение смолы, которое вызовет недостаточную клейку слоев и может привести к размотке готового цилиндра.

Толщина намотанного материала определяется с помощью специальных шаблонов, вставляемых в зазор между оправкой и верхним прижимным валом. По достижении требуемой толщины намотка прекращается, на изделие накладывается верхняя защитная «рубашка», оправка с намотанным материалом снимается со станка и помещается в специальную печь для термообработки.

Термообработка цилиндров и трубок на оправках проводится в термостатах, паровых или электрических печах, с принудительной циркуляцией воздуха. Режим термообработки подбирается с учетом природы наполнителя и связующего, размеров изделия и типа оборудования.

После проведения процесса термообработки оправки с изделиями охлаждают и подают на кабестан. Цилиндры и трубки снимают с оправки с помощью механической или гидравлической тяги. Для этого на оправку надевают специальное кольцо внутренним диаметром, несколько большим, чем диаметр оправки. Кольцо упирается одной стороной в поперечные балки кабестана, а другой — в торец цилиндра. Оправку соединяют с тягой и при поступательном движении извлекают из изделия.

Намотанные материалы подвергаются механической обработке, при которой обрезают торцы и зачищают поверхности. Обрезку бумажно-бакелитовых цилиндров и трубок осуществляют на обрезном станке дисковой пилой, для обработки стеклотекстолитовых изделий используют алмазные круги.

Поверхность бумажно-бакелитовых цилиндров и трубок дополнительно лакируют фенолоформальдегидным связующим в специальных лакировальных ваннах с последующей подсушкой и термообработкой в печах или термостатах.

Бумажно-бакелитовые цилиндры и трубки ЦБ и ТБ выпускаются по ГОСТ 8726 толщиной от 2 до 25 мм, внутренним диаметром 8—300 мм и используются в трансформаторах и электрических аппаратах класса нагревостойкости 120 °С в качестве барьерной изоляции и опор.

Стеклоэпоксиднофенольные цилиндры и трубки марок ЦСЭФ и ТСЭФ изготавливают по ГОСТ 12496 толщиной 2—20 мм, внутренним диаметром 10—600 мм и

применяют в трансформаторах и электрических машинах класса нагревостойкости F для работы на воздухе и в трансформаторном масле.

В электрических машинах и аппаратах, длительно работающих при температуре 180 °С (H), применяются нагревостойкие цилиндры и трубки марок ЦС-ЭТФ и ТС-ЭТФ, изготавливаемые по описанной выше технологии с использованием связующего на основе эпокситрифенольной смолы. Характеристики намотанных материалов приведены в табл. 4.4.

Кроме цилиндров и трубок, методом намотки изготавливают стеклопластик марки РЭМ, который представляет собой рулонный материал, состоящий из нескольких слоев пропитанной электроизоляционной стеклоткани. Материал РЭМ изготавливают на специальном станке. Отпускной механизм станка позволяет установить одновременно несколько рулонов пропитанной стеклоткани, с которых и осуществляется намотка на оправку большого диаметра. Для предотвращения склеивания слоев композиции между собой используется антиадгезионная пленка. Термообработка материала осуществляется в электрических или паровых печах. Благодаря небольшой толщине стеклопластик после термообработки легко поддается разматыванию, сохраняя при этом цилиндрическую форму. Выпускается материал РЭМ по ТУ 2296-156-05758799—2008 толщиной

Таблица 4.4

Технические характеристики намотанных материалов

Показатель	Марка материала			
	Трубки ТБ	Цилиндры ЦСЭФ	Трубки ТСЭФ	ЦС-ЭТФ, ТС-ЭТФ
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа, не менее	100	200	200	250
Разрушающее напряжение при сжатии вдоль оси, МПа, не менее	40	100	—	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:				
при 15—35 °С, влажности 45—75 %	$5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	—
после кондиционирования 24ч/23 °С/93 %	$5 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	—
Испытательное напряжение параллельно слоям при 90 °С, кВ	25	15	15	—
Испытательное напряжение в направлении перпендикулярно слоям при 90 °С, кВ	25	15	15	—
Пробивное напряжение параллельно слоям, при 90 °С, кВ, не менее	—	—	—	18
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,025	—	0,025	—
Плотность, кг/м ³ , не менее	1050	1450	1500	1600—1800

от 0,2 до 0,8 мм и используется в качестве изоляции цилиндрической формы с малыми радиусами закругления. Электрическая прочность материала не менее 20 кВ/мм, разрушающее напряжение при изгибе не менее 180 МПа, класс нагревостойкости F.

Фирма Isovolta (Австрия) производит бумажно-бакелитовые трубки под маркой Voltis Hp TU 21. Трубки марки Isoval TU 21 и Isoval TU 22 представляют собой цилиндры на основе стеклоткани и эпоксидного связующего, обладают высокими электрическими и механическими свойствами, тип 22 — теплостойкий, сохраняет стабильность свойств при повышенных температурах.

Компания Von Roll (Швейцария) изготавливает трубки и цилиндры на основе бумаги (DELLITE), хлопчатобумажной ткани (CAMEVASITE и DURATEX), стеклоткани (VETRONIT) с использованием эпоксидных, фенолоальдегидных, силиконовых связующих.

Фирма Elektroisola a.s. (Чехия) выпускает различные марки намотанных материалов в широком диапазоне диаметров и толщин. Технические характеристики материалов приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Технические характеристики намотанных материалов фирмы Elektroisola a.s. (Чехия)

Показатель	Марка материала			
	NM 163F	NM 251F	NM 132F	NM 252F
Наполнитель	Хлопчатобумажная ткань	Стеклоткань	Бумага	Стеклоткань
Связующее вещество	Фенольное	Силиконовое	Фенольное	Эпоксидное
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	6	2	12	6
Прочность при изгибе, МПа, не менее	80	70	60	180
Прочность при сжатии вдоль слоев, МПа, не менее	110	40	60	150
Сопротивление раскалыванию, Н, не менее	5000	2000	2500	6000
$\operatorname{tg} \delta$ при 50 Гц, 180 °С, не более	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	—
Водопоглощение, %, 1 мм вода, 24 ч, не более	2	1	—	1
Класс нагревостойкости	E	H	E	F

4.3. Профильные стеклопластики

Одной из важных деталей системы электрической изоляции электродвигателя является клин. Он служит для закрепления обмотки в пазу электрической машины при ее изготовлении. В процессе работы обмотка под воздействием электромагнитных или центробежных сил выталкивается из паза и клин должен выдерживать эти усилия. Если для асинхронных двигателей в статорной обмотке эти усилия относительно невелики, то к механическим характеристикам клиньев обмотки якоря машин постоянного тока (особенно тяговых двигателей) предъявляются жесткие требования. Клинья изготовляют в зависимости от типа и класса нагревостойкости двигателя из листовых материалов, таких как гетинакс, текстолит, стеклотекстолит, методом фрезерования. Механическая обработка слоистых пластиков, в особенности стеклотекстолитов, довольно трудоемка, требует твердосплавного инструмента, а также оснащения рабочих мест специальными отсосами для удаления пыли из зоны резки. Кроме этого, коэффициент использования материала невелик и составляет 70—80 %. Профильные стеклопластики представляют собой изделия с поперечным сечением различной формы и размера, которые получают методом непрерывной протяжки стеклянного ровинга, предварительно пропитанного связующим, через формующую фильеру (так называемая пултрузия). Этим методом можно получать изделия различного сечения и длины. Профильные стеклопластики относятся к ориентированным пластикам и обладают высокой прочностью в направлении армирования. Наличие полимерной составляющей придает композиции монолитность, а также обеспечивает одновременную деформацию волокон в направлении нагрузки. Кроме того, должна быть обеспечена достаточная связь между составляющими, которая возникает во время отверждения связующего. Стеклянные волокна при этом химических превращений не испытывают. Таким образом, максимальное использование прочностных свойств армирующих материалов в композиции зависит от свойств связующего, распределения волокон, состояния поверхности раздела фаз и т.п.

Создание высокопрочных стеклопластиков возможно лишь на базе исследования совместности деформации армирующих элементов и полимерного связующего и определения условий, при которых стеклопластик может рассматриваться как сплошной анизотропный материал. Понятие монолитности композиционных материалов, развитое С.Л. Рогинским, предполагает сплошность всех компонентов, отсутствие нарушений связи по границам их соприкосновения и однородность всей системы в целом. Композит остается монолитным до разрушения в том случае, если оно происходит вследствие нарушения сплошности армирующих элементов при достижении предельных значений напряжений. Если же начало разрушения армированного материала связано с нарушением сплошности связующего и связей по границе раздела фаз или с потерей устойчивости волокон или слоев, то такой материал не является монолитным и, следовательно, прочность армирующих элементов используется не полностью. Для надежного прогнозирования прочности композита использу-

ется критерий монолитности M , который можно представить в виде линейной комбинации:

$$M = \sum \eta_i \varphi_i;$$

$$\eta_E = \frac{E}{E_p}; \quad \eta_R = \frac{R}{R_p}; \quad \eta_{\text{адг}} = \frac{R_{\text{адг}}}{R_{\text{адг.р}}},$$

где η_i — коэффициенты соответствия характеристик связующего условиям сплошности; E — модуль упругости; R — прочность; $R_{\text{адг}}$ — адгезионная прочность; p — расчетное значение параметра, найденное из условий сплошности; φ_i — удельный вклад каждого параметра в прочность стеклопластиков.

Все коэффициенты η_i одинаково важны, поэтому определять степень приближения параметров конкретного связующего к условиям сплошности необходимо с учетом значения φ_i .

При полном соответствии свойств связующего условиям сплошности $\eta_i = 1$ и, следовательно, $M = 1$.

В табл. 4.6 приведены коэффициенты значимости для характеристик связующего.

Величина M фактически является коэффициентом использования прочности волокна, поэтому прочность однонаправленного стеклопластика можно представить в виде:

$$R_{\text{сп}} = R_a C_0 \sum_i \eta_i \varphi_i,$$

где R_a — прочность арматуры; C_0 — содержание волокна.

Критерий M позволяет также определить степень монолитности армированной системы и, следовательно, может быть использован для прогнозирования прочности стеклопластика.

На прочность стеклопластика существенным образом влияют содержание наполнителя и его ориентация. Поскольку прочностные характеристики наполнителя значительно выше, чем у матрицы, увеличение содержания наполнителя должно бы способствовать росту прочности и жесткости стеклопластиков. На самом деле существует определенное оптимальное соотношение между содержанием армирующих волокон в материале и его характеристиками, которое зависит от используемых компонентов, вида деформации, профиля поперечного

Таблица 4.6

Коэффициенты значимости характеристик связующего при различных деформациях

Вид деформации	Коэффициент			
	φ_ε	φ_E	φ_R	$\varphi_{\text{адг}}$
Растяжение	0,06	—	0,20	0,74
Сжатие	—	0,17	0,34	0,49
Сдвиг	—	0,16	0,20	0,64

Примечание. ε — относительная деформация при разрыве, R — разрушающее напряжение.

сечения, условий эксплуатации и т.п. Зависимость изменения прочности от содержания стекловолокна в полиэфирных профильных стеклопластиках показана на рис. 4.3.

Исследования однонаправленных стеклопластиков на основе эпоксидного связующего показали, что зависимость прочности при сжатии и межслойном сдвиге носит экстремальный характер, при этом максимальная прочность соответствует объемному содержанию волокна в пределах 71—73 %. При использовании стеклянных волокон диаметром 120 мкм максимальная прочность композита достигается при $C_0 = 76 \div 77$ %. Для полиэфирных профилей объемное содержание стеклянных волокон может колебаться от 53 до 65 %, или в пересчете на единицу стеклонаполнителя — 1 ровинг 2520 текс на 1,75—2,00 мм² площади поперечного сечения изделия. Для подбора количества ровинга в зависимости от объемного содержания армирующих волокон можно пользоваться номограммой, приведенной на рис. 4.4.

Основным несущим элементом в стеклопластиках, обеспечивающим их жесткость и прочность, является стеклянное волокно. Для армирования пластиков используется ровинг, изготовленный из стеклянных комплексных или элементарных нитей различной толщины и линейной плотности, например ЕС13 1260Н и ЕС13 2520Н, где Е — тип стекла; С — непрерывная нить; 13 — номинальный диаметр элементарной нити; 1260 и 2520 — номинальная линейная плотность, текс; Н — намотка.

Чаще всего при изготовлении ровинга используется бесщелочное стекло марки Е. Основные свойства бесщелочного стекла:

Плотность, кг/м ³	2540
Прочность при растяжении, МПа	2800
Модуль упругости, МПа	74 000
Диэлектрическая проницаемость	6,2
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0039

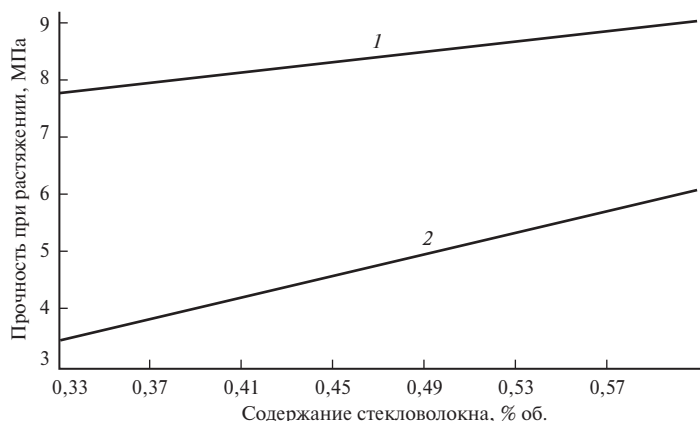


Рис. 4.3. Фактическая (1) и расчетная (2) прочность при растяжении однонаправленных стеклопластиков в направлении армирования при различном содержании стекловолокна

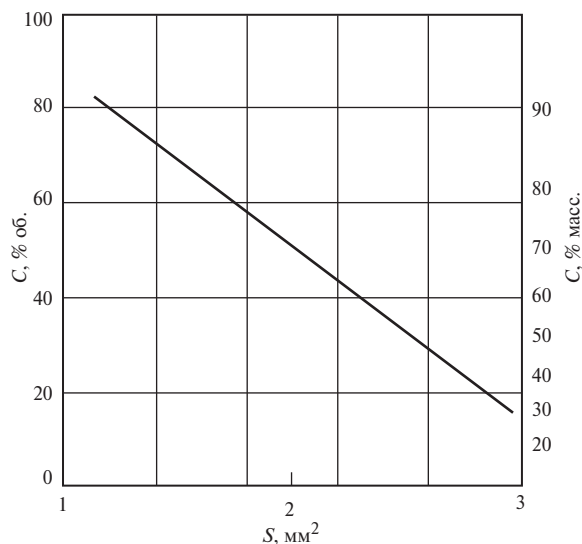


Рис. 4.4. Зависимость площади S поперечного сечения изделия, приходящегося на единицу стеклонаполнителя, от содержания C стекловолокна для ровинга 2520 текс

Однако в зависимости от требований, предъявляемых к стеклопластикам, для их изготовления могут использоваться другие волокна, например борное, кварцевое, базальтовое, углеродное. Свойства стеклопластиковых изделий в значительной степени зависят от состояния поверхности стекловолокна. Стеклопластики на основе стекловолокнистых наполнителей на текстильном парафиновом замасливателе, без специальной гидрофобно-адгезионной обработки, неустойчивы к воздействию влаги и могут терять до 50 % прочности после пребывания в водной среде. Для создания благоприятных условий при пропитке в целях повышения адгезии связующего стекловолокно обрабатывается специальными веществами — аппретами. В качестве аппретов обычно используются кремнийорганические соединения, обладающие двойной функциональностью для соединения с поверхностью стекловолокна и полимерными связующими, применяемыми при изготовлении стеклопластиков. При изготовлении стеклопластиков также используются волокна, изготовленные с применением различных прямых замасливателей, например 76, 4Э или 4П, предназначенных для пропитки эпоксидными или полиэфирными связующими.

Связующее, применяемое для изготовления стеклопластика, обеспечивает фиксацию формы профиля, его монолитность и определяет диэлектрические характеристики, теплостойкость и химическую стойкость. Для производства профильных стеклопластиков применяют полиэфирные, эпоксидные, эпоксиноволачные, полиэфиримидные, смолы. В зависимости от связующего могут использоваться различные системы отверждения на основе пероксидов, ангидридов, аминов, имидазолов. Для полиэфирных связующих применяют отверждающие системы на основе гидропероксида кумила (ГПК), пероксида бензоила (ПБ),

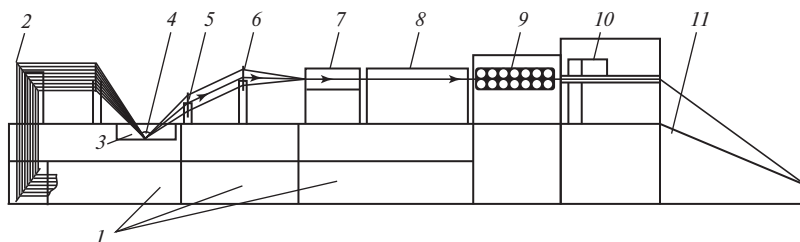


Рис. 4.5. Схема профилеформирующей машины:

1 — сухой ровинг; 2 — тепловая камера; 3 — пропиточная ванна; 4 — пропитывающий валик; 5 — отжимные планки; 6 — направляющие планки; 7 — фильера; 8 — камеры полимеризации; 9 — тянущее устройство; 10 — резательное устройство; 11 — поддон

трет-бутилпербензоата (ТБПБ), пероксидов дитретбутила (ПДТБ) и дикумила (ПДК). В качестве ускорителей применяют нафтенат кобальта (НК-1), линолеат кобальта (ЛКТ-3).

Эпоксидные связующие в производстве профильных стеклопластиков отверждают комплексными соединениями трехфтористого бора с аминами, а также соединениями кислотного типа — малеиновым (МА), метилтетрагидрофталевым (МТГФА), *изо*-метилтетрагидрофталевым (ИМТГФА) ангидридами и др. Ускорителями реакции полимеризации служат триэтаноламин (ТЭА), *трис*-диметиламинометилфенол (УП-606/2), нафтоилбензимидазол (ХОС-1), комплексная соль триэтилбензиламмонийхлорида с хлоридом цинка марки А-30-1,5. Показатели связующих на основе эпоксидных смол приведены в табл. 4.7.

Технологическая схема машины для изготовления профильных стеклопластиков изображена на рис. 4.5. Пропитанный ровинг через систему отжимных 5 и направляющих 6 планок поступает в формующее устройство (фильеру) 7.

Фильера оснащена электрическим обогревом с возможностью регулирования температуры по зонам. Для обеспечения более плавного нагрева профиля первая зона фильеры должна иметь более низкую температуру. Для получения профиля с хорошей поверхностью необходимо отверждать связующее в канале фильеры до такой степени, чтобы на выходе стеклопластик не терял своей геометрической формы при дальнейших операциях. Перемещение изделия через технологические узлы профилеформирующей машины обеспечивается тянущим устройством 9, после которого стеклопластик поступает на резательное устройство 10.

Изготовленный таким образом стеклопластик сохраняет форму изделия, но имеет достаточно низкие прочностные характеристики. Для повышения прочности и снятия внутренних напряжений производят дополнительную термообработку профиля. Термообработку можно производить непосредственно на профилеформирующей машине в камерах дополнительной полимеризации 8, расположенных сразу после формующей фильеры. Таких камер может быть несколько, при этом каждая должна иметь автономную систему поддержания требуемой температуры. При отсутствии таких камер термообработку профиля,

Таблица 4.7

Свойства связующих на основе эпоксидных смол

Компоненты связующего	Показатель				
	Масс. ч.	Вязкость, ВЗ-246 (4 мм), с	Жизнеспособность, ч	Температурный режим формования, °С	Скорость протяжки, м/мин
ЭД-20	100	230—240	20—24	130—180	0,3—0,5
МА	46				
УП-606/2	0,3				
ЭД-20	100	225—230	30—36	150—180	0,3—0,5
МТГФА	80				
УП-606/2	0,3				
ЭД-20	100	220	24—30	140—170	0,3—0,5
ИМТГФА	80				
УП-606/2	0,3				
ЭД-20	100	—	72	120—150	0,3—0,5
ИМТГФА	80				
ХОС-1	2,0				
ЭД-20	100	215—220	40—48	150—180	0,3—0,6
ИМТГФА	80				
А-30-1,5	1,5				
УП-632	100	120	24	180—200	0,3—0,6
МТГФА	80—100				
УП-606/2	1,0				
УП-612	100	800	70—100	180—230	0,3—0,5
МТГФА	80—100				
УП-606/2	1,0				
УП-632	100	60—80	20—24	160—180	0,3—0,6
ИМТГФА	110				
УП-606/2	3,0				
УП-640	100	125—130	30	180—200	0,3—0,6
МТГФА	83				
УП-606/2	1,0				

нарезанного на прутки необходимой длины, осуществляют в специальных печах. Режим термообработки должен подбираться с учетом природы связующего, размера профиля, а также способа нагрева. Чем больше площадь поперечного сечения профильного стеклопластика, тем дольше должна осуществляться термообработка. Следует также учитывать, что слишком быстрый подъем температуры отрицательно сказывается на качестве изделия. Увеличение темпера-

туры выше определенных значений может привести к снижению прочностных характеристик, появлению трещин и расслоений.

Сравнительные характеристики профильных стеклопластиков на основе эпоксидных и полиэфирных связующих различного состава даны в табл. 4.8.

В России выпускают различные марки профильных стеклопластиков. Стеклопластик марки СПП-Э изготавливают на основе эпоксидного связующего и используют в качестве пазовой изоляции электрических машин класса нагревостойкости F.

При изготовлении стеклопластика СПП-БИД используется олигоэфиримидный компаунд, что позволяет применять пластик в системах изоляции класса нагревостойкости H.

Упрочненный профильный стеклопластик СПП-ЭУ используется в тех случаях, когда нагрузки на клин в процессе работы электрической машины велики и механической прочности обычных стеклопластиков явно недостаточно. Это касается, например, пазовой изоляции тяговых электродвигателей. Технология

Таблица 4.8

Характеристики профильных стеклопластиков в зависимости от состава связующего

Компонент связующего	Масс. ч	Водопоглощение, %	Сечение профиля, мм ²	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение, МПа		
					при изгибе	при растяжении	при сжатии
ЭД-20	100	0,06	80	—	880	—	—
ИМТГФА	80						
УП-606/2	0,3						
УП-632	100	0,03	175	790	840	980	—
ИМТГФА	110						
УП-606/2	2						
УП-640	100	0,04	80	730	850	940	460
МТГФА	83						
УП-606/2	1						
УП-644	100	0,23	110	560	560	950	310
МТГФА	75						
УП-606/2	1						
ПН-1	100	0,24	400	—	510	—	310
ГПК	3						
НК-1	0,75						
ПН-3	100	0,035	80	750	580	—	400
ГПК	3						
НК-1	1						
НПС-609-21М	100	0,25	175	—	320	200	—
ГПК	2						
НК-1	4						

Таблица 4.9

Основные технические характеристики профильных стеклопластиков

Показатель	Марка стеклопластика		
	СПП-Э	СПП-БИД	СПП-ЭУ
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	—	580	—
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа, не менее:			
поперек волокон	900	900	900
вдоль волокон при $140 \pm 3^\circ\text{C}$	—	—	120
Ударная вязкость поперек волокон, кДж/м^2 , не менее	350	250	350
Водопоглощение, %, не более	0,4	0,7	0,2
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом, не менее	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$
Предел прочности на срез вдоль волокон при $140 \pm 3^\circ\text{C}$, МПа, не менее	—	—	50

изготовления упрочненного стеклопластика отличается от обычной пултрузии тем, что пропитанный ровинг перед попаданием в формующую фильеру подвергается дополнительной поперечной укладке, которая значительно увеличивает прочность пластика в направлении воздействия эксплуатационных нагрузок. Для пропитки ровинга в этом случае используется эпоксисинволачное связующее. Прочность на срез вдоль волокон при повышенной температуре 140°C значительно возрастает. Для стеклопластика СПП-ЭУ она составляет не менее 50 МПа. В табл. 4.9 приведены основные технические характеристики профильных стеклопластиков.

Стеклопластики производят различных размеров и геометрических форм в виде трапеций, прямоугольников, сегментов, круглых стержней и др.

Основным потребителем профильных стеклопластиков является электротехническая промышленность. Стеклопластики используют в качестве конструктивных элементов для установки коммутирующей аппаратуры, как опоры для металлических проводников при монтаже электрических сетей, для внутренней отделки распределительных шкафов. Также стеклопластики применяются в химической промышленности и строительстве.

4.4. Материалы на основе натуральной слюды

Слюда является одним из лучших натуральных диэлектриков. Она обладает высокой электрической и механической прочностью, поэтому до сих пор применяется в электротехнике. На основе щипаной слюды изготавливают различные электроизоляционные материалы: микаленты, миканиты, микафоллий.

Микалента (стекломикалента) представляет собой композиционный материал, состоящий из одного слоя пластинок слюды, склеенных между собой, и

одной или двух подложек из стеклоткани. При изготовлении стекломикаленты используется щипаная слюда флогопит или мусковит размерами 20—50. Для склейки пластин слюды между собой применяется масляно-глифталевое или кремнийорганическое связующее. Стекломикаленту выпускают следующих марок: ЛФК-Т, ЛФК-ТТ, ЛФС-Т, ЛФС-ТТ, ЛМК-Т, ЛМК-ТТ. В названии ленты буквы обозначают: Л — лента, Ф — флогопит, М — мусковит, Т — стеклоткань.

Стекломикаленту изготавливают на универсальной микалентной машине. Установленный на отпускном устройстве рулон стеклоткани проходит через узел пропитки и подается на рабочий стол машины. На столе на непрерывно движущейся стеклоткани вручную осуществляется раскладка слюды в один слой с определенным перекрытием одной пластинки другой. В процессе укладки необходимо следить за качеством укладки, не допуская появления мест, непокрытых слюдой, а также участков с большим утолщением. При изготовлении микаленты с двумя подложками на слюду с верхнего отпускного устройства накладывается лакированная стеклоткань. Склеенная композиция проходит через обогреваемую шахту машины и на приемном валу наматывается в рулон. Готовая микалента режется на ролики различной ширины и герметично упаковывается.

Выпускается стекломикалента толщиной 0,10; 0,13; 0,15; 0,17 и 0,21 мм. Она используется для изготовления витковой и корпусной изоляции электрических машин, длительно работающих при температурах 130 °С (марка ЛФС) и 180 °С (марки ЛФК, ЛМК). Стекломикалента марки ЛФК-ТТ выпускается воздушной и печной сушки. Основные характеристики стекломикалент приведены в табл. 4.10.

Миканиты — электроизоляционные материалы, состоящие из нескольких слюдяных слоев, склеенных между собой. В зависимости от применения миканиты делят на гибкие, прокладочные и формовочные. При использовании одной или двух подложек стеклоткани при их изготовлении миканиты называют стекломиканитами.

Миканиты изготавливают на подложке из кабельной или оберточной бумаги, на которую укладывают первый слой слюды с перекрытием в 1/3 площади пластинки. Сверху на слюду наносят тонкий слой лака и накладывают следующий слой слюды. Так продолжают до достижения требуемой толщины заготовки. Готовые листы подсушивают в сушильной камере. При изготовлении стекломиканитов в качестве подложки используют стеклоткань.

После подсушивания заготовки миканита освобождают от бумажной подложки. Прокладочный и формовочный миканиты собирают в пакеты и прессуют в гидравлическом прессе при повышенных давлении и температуре. Гибкий миканит при необходимости подпрессовывают в холодном прессе. После прессования листы миканита обрезают и упаковывают.

Таблица 4.10

Характеристики стекломикалент различных марок

Марка стекломикаленты	Толщина, мм	Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	Массовая доля компонентов, %		
			слюды, не менее	связующего вещества	летучих веществ, не менее
ЛФС-ТТ	0,10	23	40	15—30	1,5
	0,13	23	40		
	0,15	22	40		
	0,17	20	35		
	0,21	14	30		
ЛФК-ТТ	0,10	24	35	17—33	1,0*
	0,13	23	35		
	0,15	22	35		
	0,17	19	35		
	0,21	13	25		
ЛМК-ТТ	0,10	24	30	17—33	1,0
	0,13	23	35		
	0,15	20	35		
	0,17	19	30		
	0,21	13	25		

* Не более 1 % для стекломикаленты ЛФК-ТТ печной сушки.

При изготовлении миканитов и стекломиканитов используют глифталевые, полиэфирно-эпоксидные и кремнийорганические связующие.

Гибкий миканит марок ГФС, ГМС, ГМЭ, ГФК, гибкий стекломиканит марок ГФС-Т, ГФС-ТТ, ГМС-ТТ, ГФК-Т, ГФК-ТТ, ГМК-ТТ изготавливают толщиной от 0,15 до 0,6 мм и используют в качестве пазовой изоляции, а также подбандажной изоляции якорей. Технические характеристики гибких миканитов приведены в табл. 4.11.

Прокладочные миканиты выпускают марок ПФГ, ПМГ, ПФК толщиной от 0,15 до 5 мм и используют для изготовления электроизоляционных прокладок и шайб. Технические характеристики прокладочных и формовочных миканитов приведены в табл. 4.12.

Формовочные миканиты изготавливают в листах толщиной 0,25—1,5 мм и применяют в качестве формирующегося в нагретом состоянии материала для изготовления коллекторных манжет, трубок, цилиндров. Марки ФМГА, ФМПА, ФФКА производят с пониженным содержанием связующего, а марки ФМГ-СБ, ФМП-СБ, ФФК-СБ — с использованием одного слоя слюдяной бумаги.

Таблица 4.11

Характеристики миканитов и стекломиканитов толщиной 0,3 мм

Показатель	Марка стекломиканита			
	ГМС	ГФС	ГФК	ГФК-ТТ
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	24	23	22	18
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:				
в исходном состоянии	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{10}$
после выдержки 48 ч при 20 ± 2 °С, влажности 95 ± 2 %	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^8$
Содержание компонентов, %:				
летучих веществ, не более	5	5	5	2
склеивающего вещества	10—25	10—25	12—31	20—36
слюды	75—90	75—90	69—88	Не менее 40
Пробивное напряжение в отдельных точках, кВ _{эфф} , не менее	4,2	3,8	3,8	3,3

Таблица 4.12

Характеристики прокладочных и формовочных миканитов толщиной 0,5 мм

Показатель	Марка миканита					
	ФФГ	ФМП	ФМПА	ФФК	ПФГ	ПФК
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	31	36	36	31	21	21
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:						
в исходном состоянии	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	—	$1 \cdot 10^{11}$	—
после выдержки 48 ч при 20 ± 2 °С, влажности 95 ± 2 %	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	—	$1 \cdot 10^9$	—
Массовая доля компонентов, %:						
летучих веществ, не более	1	1	1	1	—	—
связующего вещества	14—20	12—20	7—12	16—31	8—20	9—18
слюды	80—86	80—88	88—93	69—84	80—92	82—91
Пробивное напряжение в отдельных точках, кВ, не менее	11,6	13,5	13,5	11,6	7,9	7,9
Расслаиваемость, %, не более	—	—	—	—	10	10

4.5. Материалы на основе слюдинитовой бумаги

Слюдинитовая бумага широко используется в производстве электроизоляционных материалов, в основном для изготовления слюдинитовых лент. Применение слюдинитовой бумаги позволило повысить производительность труда, снизить себестоимость продукции, получить материалы со стабильными характеристиками (толщиной, электрической прочностью), более технологичные в переработке.

Слюдинитовые ленты представляют собой гибкий композиционный материал, состоящий из стеклоткани, слюдяной бумаги и полимерной пленки, склеенных между собой электроизоляционными связующими. При наличии в ленте двух подложек из стеклоткани пленки не используются. В отдельных случаях ленты могут состоять из стеклоткани и слюдяной бумаги либо из слюдяной бумаги и пленки в качестве подложки. При изготовлении лент применяют слюдинитовую бумагу 1-го или 2-го класса с различной поверхностной плотностью. Содержание слюды может колебаться от 20 до 85 %. В качестве подложки используется электроизоляционная стеклоткань толщиной 25—45 мкм, которая обеспечивает высокие механические характеристики ленты, а также ее технологичность при переработке. Полимерные пленки (полиэтилентерефталатная или полиимидная) обеспечивают высокую диэлектрическую и механическую прочность ленты. В качестве связующего используются эпоксидные, эпоксидно-полиэфирные, эпоксисоволачные, кремнийорганические лаки, а также эпоксидные и олигоэфиримидные компаунды. Содержание связующего в лентах составляет 4—45 %.

Слюдинитовые ленты изготовляют на универсальных машинах, оснащенных размоточными устройствами, пропиточными и лакирующими узлами, камерами сушки. Принципиальная схема такой машины изображена на рис. 4.6.

Рулон стеклоткани устанавливают на нижний отпускной механизм 1 и направляют в пропитывающий узел 2. На пропитанную стеклоткань с отпуск-

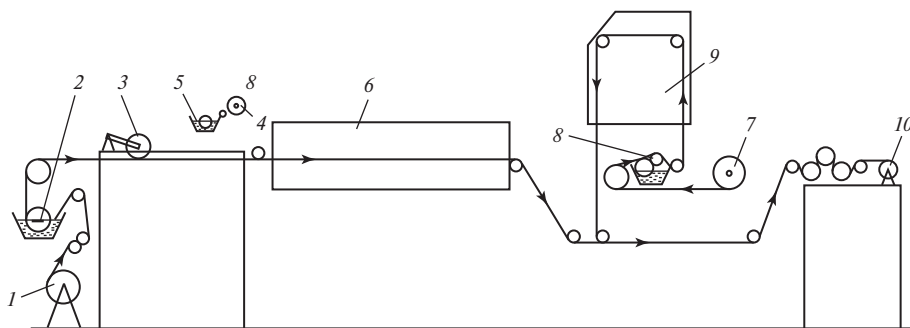


Рис. 4.6. Схема универсальной машины:

1, 4 — отпускные устройства для стеклоткани; 2, 5 — узлы пропитки; 3 — отпускное устройство для слюдяной бумаги; 6, 9 — сушильные камеры; 7 — отпускное устройство для пленки; 8 — лакирующий узел; 10 — приемный механизм

ного устройства 3 накладывают слюдяную бумагу. Бумага должна ложиться на полотно стеклоткани ровно, без морщин, перекосов, складок, с совпадением кромок. Склеенная заготовка поступает в сушильную камеру 6. Температура в камере может меняться в диапазоне от 60 до 150 °С и зависит от марки ленты, типа связующего, скорости пропитки. На выходе из шахты заготовка соединяется с пленкой 7, пропущенной через лакирующий узел 8 и сушильную камеру 9. Полученная композиция наматывается в рулон диаметром 100—110 мм. Готовая лента режется на ролики требуемой ширины.

При изготовлении ленты с двумя стеклотканевыми подложками вместо полимерной пленки на заготовку наносится еще один слой стеклоткани 4, пропитанной в верхней ванне 5.

В зависимости от содержания связующего слюдинитовые ленты подразделяют на пропитанные, непропитанные и полупропитанные. К пропитанным относят ленты с содержанием связующего в пределах 25—45 %. Они используются при изготовлении электрической изоляции по технологии *resin rich*. Класс нагревостойкости таких лент определяется природой связующего, применяемого при их изготовлении. К пропитанным относятся ленты марок ЛСЭП-934, ЛСК-110, Элизтерм-155, Элизтерм-180, ЛСУ, ЛСЭ-ПМ, Элмикатерм и т.п.

Непропитанные ленты выпускаются с содержанием связующего от 4 до 10 % и перерабатываются по методу вакуум-нагнетательной пропитки (VPI). Класс нагревостойкости этих лент зависит от связующего, используемого для пропитки обмоток электрических машин. Ленты изготовляют как с введенным ускорителем, так и без него. В последнем случае ускоритель вводится в пропиточный состав непосредственно перед пропиткой. К непропитанным относят ленты марок ЛСКН-135-СПл, ЛСКН-160-ТТ, Элпор, Элпор-Пл, Элмикапор.

Полупропитанные ленты характеризуются содержанием связующего от 10 до 16 %. К ним относятся ленты типов Элпор-155-ТПл, Элпор-180-ТПМ, Элпор 180-Т. Эти ленты применяют для изготовления изоляции методами VPI, капельной пропитки и пропитки методом окунания.

Слюдинитовые ленты выпускаются в рулонах и роликах толщиной 0,08—0,17 мм и используются в качестве витковой и корпусной изоляции электрических машин и тяговых электродвигателей. Сравнительные характеристики слюдинитовых лент на основе компаундов приведены в табл. 4.13.

Слюдинитовую ленту марки ЛСЭП-934 выпускают в двух модификациях: ТПл — на основе стеклоткани и СПл — на основе стеклоткани разреженной структуры (стеклосетки). При изготовлении ленты используется эпоксидно-полиэфирный лак ЭП-934. Средняя электрическая прочность ленты составляет не менее 45 кВ/мм, прочность при разрыве — не менее 60 Н/см. Класс нагревостойкости 155 °С.

Стеклослюдяные ленты марок ЛСК-110-ТПл, ЛСК-110-СПл, ЛСК-110-ТТ, ЛСК-110-СТ изготовляют на основе эпоксидного компаунда и используют для витковой и корпусной изоляции электрических машин. Существенным недо-

Таблица 4.13

Сравнительные характеристики слюдинитовых лент

Показатель	Марка ленты				
	ЛСК-110 ТПл 0,11 мм	Элизтерм-155 ТПл 0,10 мм	Элизтерм-180 ТПМ 0,11 мм	ЛСЭК-5 ТПл 0,13 мм	Элмика- терм 524019 0,11 мм
Поверхностная плотность, г/м ²	—	—	—	205 ± 25	160 ± 23
Массовая доля компонентов:					
слюды:					
%, не менее	30	30	—	—	—
г/м ²	—	—	—	85 ± 5	65 ± 4
связующего:					
%	23—35	25—30	23—27	—	—
г/м ²	—	—	—	54 ± 14	40 ± 13
летучих веществ, %, не более	2	2	2	2	2
Средняя электрическая прочность, кВ/мм, не менее	38	55	70	30	38
Удельная разрушающая нагрузка, Н/см, не менее	120	120	90	120	120
Класс нагревостойкости	B	F	H	F	F

статком лент ЛСК является относительно невысокий класс нагревостойкости — 130 °С.

Ленты Элизтерм-155, Элизтерм-180 используются для изоляции электрических машин классов нагревостойкости соответственно F и H. При изготовлении лент применяют олигоэфиримидные компаунды. Ленты используются для ручной и механизированной изолировки, отличаются достаточно коротким временем термообработки и высокой электрической прочностью (50—70 кВ/мм).

Лента непропитанная ЛСКН-160-ТТ выпускается толщиной 0,13 мм, ЛСКН-135-СПл — толщиной 0,11 мм. При изготовлении ленты используется связующее на основе натурального каучука. В зависимости от условий дальнейшей переработки лента может изготавливаться с введенным ускорителем либо без него. Удельная разрушающая нагрузка при растяжении — не менее 250 Н/см.

Лента слюдинитовая полупропитанная марок Элпор-155-ТПл, Элпор-180-ТПМ, Элпор-180-ТТ изготавливается методом вакуум-нагнетательной пропитки, выпускается толщиной 0,12—0,13 мм и применяется в качестве корпусной изоляции электрических машин и тяговых двигателей. В зависимости от марки олигоэфиримидного компаунда лента может применяться в системах изоляции F и H. Использование этих лент в сочетании с пропиточными компаундами марки

Элпласт позволяет получить наилучшие результаты, существенно повысить качество и свойства изоляции.

За рубежом основными изготовителями слюдинитовых лент являются фирмы Von Roll (Швейцария, марки Samicapor, Samicatherm), Isovolta (Австрия, марки Poroband и Calmicaglas), Cogebi (Бельгия, марка Cogemica). В России слюдинитовые ленты производят компании ЗАО «Электроизолит», выпускающего ленты марок Элпор и Элизтерм, и ХК «Элинар», изготавливающая серию лент под марками Элмикапор и Элмикатерм. Сравнительные характеристики непропитанных и пропитанных слюдинитовых лент различных производителей приведены в табл. 4.14 и 4.15.

На основе слюдинитовой бумаги выпускают гибкие слюдиниты различных марок. Слюдинит ГСКВ представляет собой гибкий прессованный материал на основе слюдяной бумаги, стеклоткани и термостойкого полиалюмоорганосилоксанового связующего. Слюдинит выпускают в листах толщиной 0,1—1,0 мм и используют в качестве пазовой изоляции электрических машин. Особенностью этого материала является высокая длительно допустимая рабочая температура до 600 °С.

Слюдинит изготавливают в две стадии. Вначале на машине производят композицию из стеклоткани и слюдяной бумаги. После сушильной камеры заготовка

Таблица 4.14

Сравнительные характеристики непропитанных слюдинитовых лент

Показатель	Тип ленты				
	Samicapor 366.58	Poroband Si VP 443	Cogemica 609 R16-24	Элпор	Элмикапор 523199
Толщина, мм	0,15 ± 0,025	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,03	0,14 ± 0,02	0,13 ± 0,02
Поверхностная плотность г/м ²	192 ± 15	167 ± 17	197 ± 13	228 ± 20	146 ± 15
Массовая доля компонентов, г/м ² :					
слюдяная бумага	160 ± 10	120 ± 8	160 ± 10	—	85 ± 5
стеклоткань	23 ± 2	35	24 ± 3	—	2×(27 ± 3)
связующее	9 ± 4	12 ± 4	13 ± 3	—	8,0 ± 3,0
Содержание связующего, %	4,5 ± 2	—	—	13 ± 3	—
Массовая доля летучих, %, не более	—	—	0,5	2,0	0,5
Прочность при разрыве, Н/см, не менее	80	100	80	140	160
Воздухопроницаемость, с/100 см ³ , не более	800	3800	500	—	2500

Таблица 4.15

Сравнительные характеристики пропитанных лент

Показатель	Тип ленты			
	Samicatherm 366.28	Calmicaglas 2005	Cogemica 630 08-34	Элмикатерм 55409
Толщина, мм	$0,19 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,013$	$0,16 \pm 0,02$
Поверхностная плотность, г/м ²	265 ± 26	258 ± 23	190 ± 15	220 ± 30
Массовая доля компонентов, г/м ² :				
слюдяная бумага	120 ± 7	120 ± 5	80	100 ± 5
стеклоткань	32 ± 3	33 ± 3	34 ± 4	38 ± 4
связующее	113 ± 20	105 ± 15	—	82 ± 16
Содержание связующего, %	42	40	40	48
Массовая доля летучих, %, не более	0,8	—	0,7	1,5
Прочность при разрыве, Н/см, не менее	150	140	140	160
Текучесть, %	≥ 45	≥ 45	55—65	40—70

попадает на резательное устройство, где происходит резка на листы заданного размера. Из нарезанных листов собираются навески слюдинита, которые затем прессуются в гидравлических многоэтажных прессах. При прессовании для разделения навесок в качестве антиадгезионного материала используется фторопластовая пленка.

В состав гибкого слюдинита марок Г1СК и Г2СК входят слюдинитовая бумага, стеклоткань и кремнийорганическое связующее. Этот слюдинит используется в качестве пазовой изоляции и межвитковых прокладок электрических машин и аппаратов класса нагревостойкости F. Характеристики слюдинитов приведены в табл. 4.16.

Таблица 4.16

Характеристики гибких слюдинитов

Марка	Толщина, мм	Массовая доля компонентов, %			Потеря массы при прокаливании, %, не более	Электрическая прочность, кВ/мм		
		слюды, не менее	связующего	летучих веществ, не более		до перегиба	после перегиба	при 600 °C
ГСКВ	0,1—0,15	—	—	—	19	15	8	10
	0,2—1,0	—	—	—	19	22	10	12
Г1СК	0,1—0,15	30	24—45	2	—	20	13	—
	0,2; 0,25; 0,3	30	24—45	2	—	28	21	—

Пленкостеклослюдинит ГСП-ТПл также используется в качестве пазовой и межфазной изоляции электрических машин. Характеризуется высокими значениями пробивного напряжения (от 8,0 до 12,5 кВ в зависимости от толщины материала) и стойкостью к надрыву на уровне 200 Н.

4.6. Материалы на основе слюдопластовой бумаги

Слюдопластовая бумага из-за особенностей технологии ее получения обладает крайне низкой механической прочностью. Это вызывает сложности при переработке бумаги в сухом, непропитанном виде. При пропитке и последующей сушке слюдопластовой бумаги за счет проникновения связующего в ее поры происходит некоторое упрочнение бумаги, благодаря которому дальнейшая ее переработка упрощается.

С использованием слюдопластовой бумаги выпускают коллекторные, формовочные и композиционные слюдопласты, а также отдельные марки слюдолент.

Коллекторный слюдопласт — это прессованный материал, состоящий из слоев слюдопластовой бумаги, склеенных между собой связующим.

Для изготовления коллекторного слюдопласта слюдопластовую бумагу предварительно лакируют. Осуществляют это на горизонтальной лакировальной машине. Из-за малой механической прочности бумаги, особенно во влажном состоянии, движение бумаги осуществляется на специальной подложке или транспортной ленте. Рулон бумаги с отпускного устройства подается на транспортер. С помощью специального устройства, состоящего из щеток, валков и распылителя, на поверхность бумаги наносится небольшое количество связующего пониженной концентрации. Затем лакированное полотно бумаги поступает в сушильную камеру, где происходит удаление растворителя и частичное отверждение лакового слоя. На выходе из камеры бумагу охлаждают и режут на листы.

Для лакировки бумаги используют эпоксидные, эпоксиакрилатные, эпоксисилокисные, кремнийорганические связующие. В зависимости от типа связующего выпускаются различные марки коллекторного слюдопласта: КИФЭ, КИФЭ-А, КИФК, КИФЭ-Н. В условном обозначении материалов буквы обозначают: К — коллекторный, ИФ — слюдопластовая бумага (интегрированный флогопит), Э — эпоксидное связующее, второе К — кремнийорганическое связующее, Н — нагревостойкий, А — армированный.

Контроль качества лакированной бумаги проводится по показателям: содержание связующего и массовая доля летучих веществ. Концентрация связующего, скорость движения полотна, температурный режим в шахте устанавливают таким образом, чтобы готовая бумага соответствовала следующим требованиям:

- массовая доля связующего 4,0—6,0 %;
- массовая доля летучих веществ не более 1 %;
- массовая доля растворимой смолы не менее 80 %.

Из нарезанных листов лакированной слюдопластовой бумаги собирают навески требуемой толщины, которые затем прессуются в гидравлических прессах. При изготовлении армированного слюдопласта КИФЭ-А в собранную навеску добавляют 1 лист пропитанной стеклоткани. Для предотвращения прилипания навесок коллекторного слюдопласта к прокладочным листам последние перед прессованием тренируют: покрывают тонким слоем смазки, а затем термообработывают при небольшом давлении и температуре 150—160 °С.

После прессования и обрезки для получения готового материала с требуемыми допусками по толщине листы коллекторного слюдопласта подвергают двустороннему шлифованию на специальном станке.

Основными параметрами, по которым ведется контроль качества коллекторных слюдопластов, являются толщина, расслаиваемость и усадка. Проверку расслаиваемости проводят на образцах 40×20 мм, нарезанных на гильотинных ножницах. При нарезке образцы не должны расслаиваться более чем на 25 %. Расслаиваемость, %, вычисляют по формуле

$$P = \frac{n}{H} 100 ,$$

где n — количество расслоившихся пластинок; H — общее количество пластинок.

Усадка является наиболее важным показателем качества коллекторного слюдопласта. Для ее определения используют гидравлический пресс, позволяющий создать удельное давление на образец до 100 МПа и оборудованный приспособлением для измерения сжатия под действием давления и нагрева. Стопу образцов слюдопласта вначале подвергают воздействию давления 80 МПа в холодном состоянии, а затем при этом давлении повышают температуру до 180 °С. Таким образом определяют суммарную усадку и в том числе горячую усадку (при давлении 80 МПа и температуре до 180 °С).

Коллекторные слюдопласты хорошо штампуются. Марки КИФЭ и КИФЭ-А используются в качестве межламельной изоляции в коллекторах электрических машин класса нагревостойкости F, марок КИФК и КИФЭ-Н — класса нагревостойкости H (табл. 4.17).

Формовочные армированные слюдопласты представляют собой материалы, состоящие из двух или нескольких слоев слюдопластовой бумаги, склеенных между собой, и армированные стеклотканью, полиэтилентерефталатной или полиимидной пленкой. Слюдопласты выпускаются марок ФИФП-ТПЛ, ФИФП-АПЛ, ФИП-АПЛ, ФИФК-ТПЛ, ФИФК-Т, ФИФК-ТПМ, ФИФК-АПМ. В наименовании марок буквы обозначают: Ф — формовочный, ИФ — слюдопластовая бумага (интегрированный флогопит), Т — стеклоткань, ПЛ — полиэтилентерефталатная пленка, ПМ — полиимидная пленка, П — полиэфирное связующее, К — кремнийорганическое связующее, А — пониженное содержание связующего. Формовочные слюдопласты выпускаются в листах толщиной 0,25 и 0,3 мм и используются для изготовления фасонных изделий методом прессования или намотки.

Таблица 4.17

Технические характеристики коллекторных слюдопластов

Показатель	Марка слюдопласта			
	КИФЭ	КИФЭ-А	КИФК	КИФЭ-Н
Толщина, мм	0,4—1,5	0,7—1,5	0,4—1,5	0,4—1,5
Предельные отклонения от толщины, мм	±0,02			
Связующее вещество, %, не более	7,5	9,0	8,0	7,0
Суммарная усадка*, %, не более, для толщин:				
0,4—0,7 мм	12,8	7,0	7,0	7,0
0,8—1,5 мм	7,0	7,0	7,0	7,0
Средняя электрическая прочность, кВ/мм, не менее	22	22	24	22
Расплаиваемость, %, не более	1			

* В том числе горячая усадка не более 1 %.

Изготовление формовочного слюдопласта осуществляется в две стадии. Первоначально на лакировальной машине производится лакировка слюдопластовой бумаги по технологии, описанной выше. Затем из лакированной бумаги, стеклоткани, пленок собираются навески и прессуются листы слюдопласта. Технические характеристики формовочных слюдопластов даны в табл. 4.18.

Таблица 4.18

Характеристики формовочных слюдопластов

Марка	Толщина, мм	Массовая доля неорганической части, %, не менее	Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее	
				в исходном состоянии	после влаги
ФИФП-ТПЛ	0,25; 0,3	70	45	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^9$
ФИФП-АПЛ	0,25	65	45	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{10}$
ФИП-АПЛ	0,25; 0,3	65	45	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$
ФИФК-Т	0,25	68	27	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^9$
ФИФК-ТПЛ	0,25; 0,3	75	45	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^9$
ФИФК-АПМ	0,25	80	50	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{11}$
ФИФК-ТПМ	0,25	80	50	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{11}$

При изготовлении формовочных материалов используют специальные связующие, способные при высоких температурах размягчаться и формоваться. К ним относят полиэфирную смолу марки ТФП-18 и кремнийорганическую смолу К-42. Для изготовления формовочного слюдопласта используют также шеллачную и глифталевую смолы.

Формовочный слюдопласт обладает хорошей формуемостью. В горячем состоянии из него могут быть изготовлены коллекторные манжеты, трубы, цилиндры и другие изделия сложной формы. Поэтому контроль формуемости готового материала имеет особенное значение.

Для определения формуемости слюдопласта образец материала, нагретый до требуемой температуры (180 ± 2 °С для слюдопластов марки ФИФК и 150 ± 2 °С для слюдопластов марок ФИФП и ФИП), обертывают вокруг нагретой до этой же температуры оправки и затягивают термостойкой лентой. Диаметр оправки должен быть равен пятидесятикратной толщине слюдопласта. После выдержки при температуре в течение 15 мин образец охлаждают и оправку убирают. Материал должен сохранять приданную ему форму, не расслаиваясь.

Композиционные стеклослюдопласты и стеклоленкослюдопласты выпускают в широком ассортименте марок и толщин с использованием слюдопластовой бумаги и различных подложек: ГИП-ТС(в), ГИК-ТС(в), ГИП-Т-ЛСП(в), ГИК-Т-ЛСК(в), ГИП-Т-СПЛ(в), ГИК-Т-СПЛ(в), ГИП-ЛСП-ПЛ(в), ГИК-ЛСК-ТТПЛ(в). Обозначение марки слюдопласта расшифровывается следующим образом: Г — гибкий, И — слюдопластовая бумага, П — полиэфирно-эпоксидное связующее, К — кремнийорганическое связующее, Т — стеклоткань, С — стеклоткань разреженной структуры (стеклосетка), ПЛ — полиэтилентерефталатная пленка, ЛСП и ЛСК — стеклолакоткани, в — влагостойкий. Стеклослюдопласты выпускают в диапазоне толщин от 0,25 до 0,5 мм и используют как пазовую и межфазную изоляцию электрических машин классов нагревостойкости F и H.

Заготовки для стеклоленкослюдопласта изготавливают на универсальной машине, схема которой приведена на рис. 4.7. На нижний отпусной узел 1 устанавливается рулон стеклоткани. После пропитки 2 в полиэфирно-эпоксидном связующем стеклоткань поочередно склеивается с двумя слоями слюдопластовой бумаги 3—5. На композицию сверху накладывается еще один слой из пропитанной стеклоткани (стеклосетки) 6, 7. Вся композиция подсушивается в сушильной камере 8 при температуре 120—140 °С, на выходе из камеры совмещается с полиэтилентерефталатной пленкой 9 и поступает на резательное устройство 10.

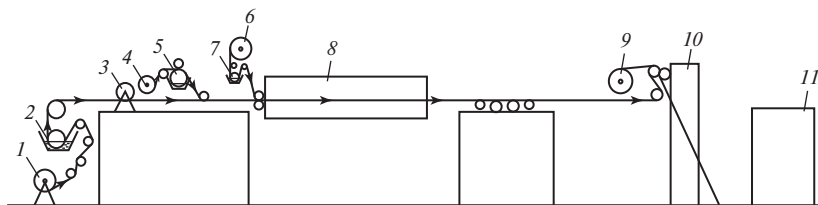


Рис. 4.7. Схема универсальной машины:

1 — отпусной узел; 2 — ванна со связующим; 3, 4 — рулоны слюдяной бумаги; 5 — верхний пропитывающий узел; 6 — рулон стеклоткани; 7 — пропитывающий узел; 8 — сушильная камера; 9 — рулон полиэтилентерефталатной пленки; 10 — резательное устройство; 11 — стол для сбора заготовок

Таблица 4.19

Сравнительные характеристики стеклослюдопластов

Показатель	Марка материала			
	ГИП-ТС(в)	ГИК-ТС(в)	ГИП-Т-ЛСП(в)	ГИК-Т-ЛСК(в)
Толщина, мм	0,40	0,40	0,43	0,43
Пробивное напряжение, кВ, среднее, не менее:				
до перегиба	7,1	7,0	11,0	11,0
после перегиба	5,2	4,4	8,6	7,2
после выдержки при нормированной температуре с последующим перегибом	3,8	3,6	7,5	6,0
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:				
в исходном состоянии	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{11}$
после выдержки 48 ч при 23 ± 2 °С, влажности 93 ± 2 %	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$

Таблица 4.20

Сравнительные характеристики стеклоленкослюдопластов

Показатель	Марка материала			
	ГИП-Т-СПЛ(в)	ГИК-Т-СПЛ(в)	ГИП-ЛСП-ПЛ(в)	ГИК-ЛСК-ТПЛ(в)
Толщина, мм	0,40	0,32	0,40	0,45
Пробивное напряжение, кВ, среднее, не менее:				
до перегиба	8,7	7,3	14,0	11,0
после перегиба	6,0	5,2	11,3	8,2
после выдержки при нормированной температуре с последующим перегибом	4,0	—	10,0	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом · м, не менее:				
в исходном состоянии	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$
после выдержки 48 ч при 23 ± 2 °С, влажности 93 ± 2 %	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$

Из нарезанных заготовок собирают навески, которые затем прессуют в гидравлическом прессе. Прессование осуществляется следующим образом. Собранные пакеты загружают в пресс и нагревают до температуры 150—160 °С. После прогрева навесок плиты пресса размыкаются на несколько минут. Это необходимо для выпуска летучих продуктов. Затем плиты снова смыкаются, и процесс прессования ведется в течение 30—60 мин при давлении 2—4 МПа. По окончании прессования пресс охлаждается, разгружается, листы стеклопленкослюдопласта отделяются от антиадгезионных прокладок и стальных листов и обрезаются на гильотинных ножницах. Сравнительные характеристики стеклослюдопластов и стеклопленкослюдопластов даны в табл. 4.19 и 4.20.

Слюдяные ленты изготавливают с использованием слюдинитовой бумаги. Это связано с тем установленным фактом, что длительная электрическая прочность флогопита существенно ниже, чем у мусковита. Поэтому ленты на слюдопластовой бумаге ограниченно применяют при изготовлении электрической изоляции.

Слюдопластовая лента ЛИКО-ТТ выпускается толщиной 0,15—0,21 мм и используется в качестве корпусной изоляции электрических машин класса нагревостойкости Н, рассчитанных на напряжение до 6 кВ.

4.7. Композиционные материалы на основе пленок, стеклотканей, натуральных и синтетических бумаг

Композиционные материалы широко используются для изоляции обмоток электрических машин. В состав этих материалов входят полимерные пленки, стеклоткани, бумаги. Отличительной особенностью композиционных материалов являются их высокие механические и диэлектрические свойства при относительно малой толщине изоляции. В таких материалах пленки обычно воспринимают основную механическую и электрическую нагрузку, а волокнистые наполнители (бумага, стеклоткань, нетканые материалы) обеспечивают технологические свойства: пропитываемость, клеящую и адгезионную способность.

При изготовлении композиционных материалов применяются полиэтилен-терефталатная и полиимидная пленки, электроизоляционный картон, лавсановая бумага, арамидная бумага, электроизоляционные стеклоткани. Материалы с использованием полиэтилентерефталатной пленки используются в системах изоляции классов нагревостойкости Е и F, материалы на основе полиимидной пленки применяются в системах изоляции классов Н и С.

Пленкоэлектрокартон марок ПЭК и ПЭК-II представляет собой рулонный композиционный материал, состоящий из электрокартона и одного или двух слоев полиэтилентерефталатной пленки. При изготовлении пленкоэлектрокартона используют картон марок ЭВ и ЭВПМ, полиэтилентерефталатную пленку марки «Э» и полиэфирное связующее.

Изготовление материала ПЭК осуществляется на установке для непрерывного прессования ламинатов (рис. 4.8). Рулон электрокартона, установленный на отпуском устройстве 6, подается на каландр 5. Туда же с отпуском устройства 1 через узел лакировки 2, 3 и сушильную камеру 4 поступает отлакиро-

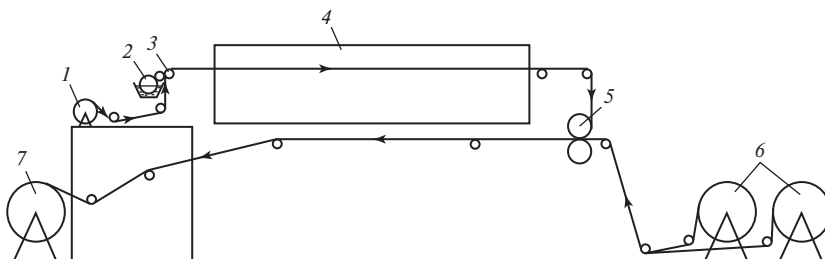


Рис. 4.8. Схема установки для прессования ламинатов

ванная полиэтилентерефталатная пленка. На каландре под действием давления и температуры происходит склеивание композиции. Спрессованный материал наматывается на гильзу приемного механизма 7.

Пленкосинтокартон марок ПСК 51, 51П, 515, 515П изготавливают на основе нетканого полиэфирного материала и полиэтилентерефталатной пленки. В маркировке материала буквы и цифры означают: 1 — полиэтилентерефталатная пленка, 5 — полиэфирная бумага, П — дополнительная пропитка (лакировка).

Пленкосинтокартон производят по аналогии с материалом ПЭК, с использованием тех же технологических линий. Основные характеристики материалов ПЭК и ПСК даны в табл. 4.21.

Пленкоэлектрокартон и пленкосинтокартон применяются в качестве пазовой и межслойной изоляции: ПЭК — в системах изоляции классов нагревостойкости Е и В, пленкосинтокартон — класса F. Пленкосинтокартон более эластичен, его относительное удлинение составляет 10 % в машинном направлении и 15 % в поперечном, в то время как для ПЭК этот показатель составляет всего 2 и

Таблица 4.21

Характеристики материалов ПЭК и ПСК

Показатель	Пленкоэлектрокартон		Пленкосинтокартон			
	ПЭК	ПЭК П	51	51П	515	515П
Толщина, мм	0,32	0,32	0,32	0,30	0,32	0,35
Удельная разрушающая нагрузка при растяжении, Н/см, не менее, в машинном направлении:						
в исходном состоянии	210	280	250	300	240	240
после перегиба	180	230	220	270	210	220
Пробивное напряжение, кВ, не менее:						
в исходном состоянии	11	12	17	20	17	17
после перегиба	9	10	15	18	15	15
Стойкость к надрыву, Н, не менее	300	200	800	900	720	720

3 % соответственно. Материалы ПЭК и ПСК используют также при механизированном изготовлении пазовых коробок.

Композиционные материалы на основе пленок и стеклоткани используются в качестве пазовой и межслойной изоляции электрических машин, рассчитанных на класс нагревостойкости F (изофлекс 191 и пленкостеклоткань ГТП-2Пл) и H (имидофлекс).

Имидофлекс изготавливают на основе электроизоляционной стеклоткани, полиимидной пленки и эпоксидно-каучукового связующего. Процесс его изготовления состоит из пропитки стеклоткани, сбора заготовки, прессования, обрезки.

Пропитка стеклоткани осуществляется на универсальной машине для изготовления композиционных материалов. Стеклоткань, пропитанная связующим, поступает в сушильную камеру, где при температуре 110—130 °С происходят удаление растворителя и частичная полимеризация связующего. В процессе пропитки осуществляется контроль содержания связующего в пропитанной стеклоткани, а также массовой доли растворимой смолы. После камеры сушки стеклоткань поступает на резательное устройство.

Из листов пропитанной стеклоткани и предварительно нарезанной пленки собирают заготовки изофлекса различной толщины. При изготовлении имидофлекса 292 заготовка собирается таким образом, что наружными слоями является пленка, а внутренними — стеклоткань, при сборке навесок для имидофлекса 929, наоборот, внутри — слои пленки, а стеклоткань располагается снаружи. Прессование заготовок происходит в многоэтажных гидравлических прессах.

Изофлекс изготавливают по аналогичной технологии, за исключением того, что сборка навесок осуществляется по единой схеме: пленка ПЭТ — стеклоткань — пленка ПЭТ.

При изготовлении пленкостеклоткани ГТП-2Пл применяется полиэфирно-эпоксидное связующее. Характеристики материалов приведены в табл. 4.22.

Лавитерм — пленочный композиционный материал. Лавитерм-1 представляет собой композицию из одного слоя полиимидной пленки и одного или нескольких слоев полиэтилентерефталатной пленки. Лавитерм-2 — это композиция, в которой внутренние слои составляет полиэтилентерефталатная пленка, а наружные — полиимидная. В качестве склеивающего агента используется эпоксидно-каучуковый состав. Лавитерм используется для пазовой изоляции электрических машин и аппаратов, в том числе при механизированных процессах изолировки. Лавитерм-1 применяется в системах изоляции класса нагревостойкости F, Лавитерм-2 — класса H. Лавитерм-2, кроме того, является фреоностойким материалом и может использоваться для изоляции электродвигателей компрессоров бытовых холодильников с рабочей температурой до 140 °С в среде фреона 12 с маслом ХФ-12-18 и хладагента 134А с маслом ХС-22.

Лавитерм имеет высокие электрические характеристики. Пробивное напряжение Лавитерма-1 для толщины 0,32 мм составляет не менее 19 кВ, а Лавитерма-2 — не менее 20 кВ.

Таблица 4.22

Характеристики изофлекса, имидофлекса и пленкостеклоткани (для толщины 0,3 мм)

Показатель	Изофлекс 191	Имидофлекс 292	Имидофлекс 929	ГТП-2Пл
Удельная разрушающая нагрузка при растяжении, Н/см, не менее:				
в продольном направлении	140	120	175	350
в поперечном направлении	100	100	—	300
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее:				
в продольном направлении	3	3	3	3
в поперечном направлении	2	2	—	2
Пробивное напряжение, кВ, не менее:				
в исходном состоянии	10	9	8	13
после перегиба	7	6	5	9
Стойкость к надрыву, Н, не менее	300	200	180	—

В России композиционные материалы также выпускаются под товарными знаками Синтофлекс, Синтофол, Элифлекс (ХК «Элинар»). В состав этих материалов входят электрокартон, полиэфирные и арамидные бумаги, стеклоткани, полиэтилентерефталатные и полиимидные пленки. В зависимости от состава композиты выпускаются различных марок и применяются в качестве пазовой, межфазной, межслойной изоляции электрических машин (табл. 4.23).

Композиционные материалы подобного типа выпускаются многими зарубежными фирмами: Nitto Electric (Япония), Isovolta (Австрия), Krempel (ФРГ) и др. В композициях класса нагревостойкости F используется Nomex в сочетании с полиэфирной пленкой, в композициях классов нагревостойкости H и C — Nomex или стеклоткань в сочетании с полиимидной или полиамидоимидной пленкой. Свойства композиционных материалов на примере материалов фирмы Krempel приведены в табл. 4.24.

Композиционный материал Trivoltherm N имеет высокую механическую и электрическую прочность, пригоден для механизированного изолирования пазов, используется в качестве пазовой и межслойной изоляции. Выпускается толщиной 0,22—0,48 мм, причем изменение толщины происходит за счет пленки, толщина бумаги Nomex постоянная и составляет 0,08 мм.

Композиционный материал Trivoltherm NKN характеризуется высокой нагревостойкостью, стабильно высокими прочностными свойствами, легко обрабатывается, используется в качестве пазовой и межслойной изоляции, в кабельной технике.

Композиционный материал Trivoltherm GKG характеризуется очень высокими нагревостойкостью и гибкостью, хорошо пропитывается и обрабатыва-

Таблица 4.23

Свойства композиционных материалов

Показатель	Синтофлекс 141 толщина 0,32 мм	Синтофлекс 515 толщина 0,32 мм	Синтофлекс 81 толщина 0,37 мм	Элифлекс 212 толщина 0,32 мм
Состав	Пленка ПЭТ— электрокартон— пленка ПЭТ	Полиэфирная бумага— пленка ПЭТ— полиэфирная бумага	Арамидная бумага— пленка ПЭТ	Пленка ПМ— пленка ПЭТ— пленка ПМ
Удельная разрушающая нагрузка при растяжении в продольном направлении, Н/см, не менее:				
в исходном состоянии	270	240	320	320
после перегиба	210	220	220	—
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее:				
в продольном направлении	2	20	15	15
в поперечном направлении	3	40	20	—
Пробивное напряжение, кВ, не менее:				
в исходном состоянии	12	17	22	20
после перегиба	10	15	20	—
Стойкость к надрыву, Н, не менее	200	720	1000	—
Жесткость при сжатии кольца, Н, не менее	—	480	950	600
Класс нагревостойкости, °С	130	130	155	180

ется; применяется в качестве высокотемпературной изоляции электрооборудования специального назначения.

Композиционный материал Phasotherm обладает, с одной стороны, достаточной жесткостью, с другой — гибкостью. За счет использования некаландрированной бумаги Nomex 411 хорошо пропитывается.

Для изготовления композиционных материалов все чаще стали использоваться неорганические бумаги. Композиционные материалы TFT компании IPT — это ламинированные материалы на базе бумаги TufQUIN 110 в комбинации с полиэфирной пленкой. Конструкция материала состоит из двух слоев бумаги TufQUIN 110, между которыми находится полиэфирная пленка. Соединение пленки с бумагой обеспечивается за счет использования высокотемпературных смол. Типовые характеристики материала TFT приведены в табл. 4.25.

Ламинированные материалы TFT обладают высокой прочностью при надрыве, а также стойки к распространению надрыва в продольном и поперечном направлениях. Значительное относительное удлинение (20—40 %) позволяет материалам TFT амортизировать нагрузки, возникающие при изготовлении

Таблица 4.24

Типичные свойства материалов фирмы Krepipel

Показатель	Trivoltherm N	Trivoltherm NKN	Trivoltherm GKG	Phasotherm
Класс нагревостойкости	F	H	C	F
Состав	Nomex 410— полиэфирная пленка— Nomex 410	Nomex 410— Kapton— Nomex 410	Стеклоткань— Kapton—стекло- ткань	Nomex 411— полиэфирная пленка— Nomex 411
Прочность при растяжении, Н/мм ² :				
в продольном направлении	80	90	150	36
в поперечном направлении	100	70	140	34
Относительное удлинение, %:				
в продольном направлении	> 20	20	3	> 80
в поперечном направлении	> 20	20	3	> 80
Пробивное напряжение, кВ (в зависимости от толщины)	11—30	Более 10	Более 13	Более 7

Таблица 4.25

Характеристики материала TFT

Показатель	Марка материала				
	TFT-3-3-3	TFT-3-5-3	TFT-3-14-3	TFT-5-3-5	TFT-5-5-5
Толщина, мм	0,23	0,28	0,51	0,33	0,38
Поверхностная плотность, кг/м ²	0,30	0,37	0,68	0,40	0,47
Разрывная прочность в про- дольном направлении, кН/м	18	23	47	18	23
Относительное удлинение в продольном направлении, %	22	22	30	40	46
Пробивное напряжение, кВ	10	14	20	10	14
Разрыв по Эльмендорфу, г:					
в продольном направлении	320	320	750	640	1100
в поперечном направлении	960	960	2100	2400	2400

сложных обмоток электрооборудования. Материалы негигроскопичны и отличаются низкой абсорбцией влаги.

Высокая теплопроводность материалов TFT способствует дополнительному охлаждению работающего оборудования, обеспечивает увеличение срока службы изоляции, повышает надежность электрических машин и эффективность использования электроэнергии.

Таблица 4.26

Характеристики материала DMD

Показатель	Марка материала				
	3-3-3	3-5-3	3-14-3	5-3-5	5-5-5
Толщина, мм	0,23	0,28	0,51	0,33	0,38
Поверхностная плотность, кг/м ²	0,27	0,34	0,66	0,37	0,44
Разрывная прочность в продольном направлении, кН/м	18,6	26,3	42	20,5	25
Относительное удлинение в продольном направлении, %	422	402	38	36	36
Пробивное напряжение, кВ	8,5	11	20,5	8,8	11,5
Разрыв по Эльмендорфу, г:					
в продольном направлении	455	470	1060	570	1080
в поперечном направлении	770	830	1400	1340	2780

Для изоляции электрооборудования используется и материал DMD 180 — трехслойная композиция на основе нетканого полиэфирного полотна, ламинированного с обеих сторон полиэфирной пленкой. Склейка выполняется с помощью смол, в которых в качестве наполнителей применяют неорганические вещества. По результатам тепловых испытаний согласно стандарту ANSI/UL 1446 материал DMD был одобрен для использования в качестве основной изоляции класса нагревостойкости 180 °С (табл. 4.26).

Глава пятая

СТЕКЛОПЛАСТИКИ

Слоистые пластики электротехнического назначения являются одним из наиболее распространенных видов электроизоляционных материалов. В общем выпуске всех электроизоляционных полимерных материалов доля слоистых пластиков составляет около одной трети, причем объем их производства, диктуемый постоянно увеличивающимся спросом, непрерывно растет.

Общая тенденция развития электротехнической промышленности, связанная с повышением технического уровня, надежности и долговечности, а также с увеличением единичной установочной мощности электрических машин, генераторов, трансформаторов, предопределяет все более высокие требования к свойствам электроизоляционных слоистых пластиков. Это вызывает необходимость постоянного улучшения качественных показателей серийно выпускаемых традиционных пластиков, разработки и освоения новых типов слоистых материалов на основе прогрессивных связующих и наполнителей.

Качество слоистых пластиков определяется уровнем современного технологического оборудования для их изготовления (пропиточных машин, гидравлических прессов) и оснащенностью производства средствами механизации и автоматизации.

Гетинакс и текстолит используют в качестве материала для изготовления деталей, работающих на воздухе или в трансформаторном масле при температуре до 105 °С, а стеклотекстолит предназначен для эксплуатации при рабочих температурах от 130 до 180 °С.

В электротехнической промышленности стеклотекстолиты используются в качестве клиньев, распорок, несущих конструкций обмоток, основной и вспомогательной изоляции и т.д. При этом значительно повышаются надежность и срок службы электрооборудования по сравнению с машинами, в которых используются электроизоляционные слоистые пластики на основе наполнителей органического происхождения (гетинакс, текстолит).

По сравнению с другими слоистыми пластиками, стеклотекстолиты обладают более высокими механическими и электрофизическими характеристиками при повышенной температуре, вследствие чего их применяют в электрооборудовании, используемом при высоких температурах и в тяжелых условиях эксплуатации. Развитие производства стеклотекстолитов характеризуется высокими темпами роста, вследствие чего их доля в общем объеме применяемых в электротехнике слоистых пластиков в России возросла до 35 %. В табл. 5.1 приведены данные о примерных потребностях в стеклопластиках в электротехнической промышленности. Так, масса стеклотекстолита в турбогенераторе составляет примерно 2—15 т в зависимости от мощности и исполнения генера-

Таблица 5.1

Структура примерного уровня потребности в стеклопластиках

Группы электрооборудования	Потребность в стеклопластиках, %
Турбогенераторы	1,9
Гидрогенераторы	0,7
Крупные электромашины	3,1
Электродвигатели мощностью выше 100 кВт	0,5
Электродвигатели мощностью до 100 кВт	10,0
Электродвигатели взрывобезопасные	1,3
Электродвигатели крановые	0,8
Электродвигатели малой мощности	1,9
Преобразователи силовые	2,7
Трансформаторы силовые	9,7
Аппаратура низкого напряжения	11,8
Аппаратура высокого напряжения	6,7
Оборудование светотехническое	7,5
Оборудование электросварочное	1,4
Оборудование электротермическое	1,0
Электровозы магистральные	0,1
Электромашины осветительные	0,1
Трансформаторы малой мощности	10,1
Товары культурно-бытового назначения	0,2
Прочая продукция	28,6
Итого	100,1

тора. В крупных электрических машинах масса стеклотекстолита типа СТЭФ составляет от 20 до 50 кг на одну машину и т.п.

При увеличении единичной мощности турбо- и гидрогенераторов, строительстве линий электропередачи напряжением 750 кВт переменного и 1500 кВт постоянного тока возникла необходимость разработки новых комплексов оборудования высокого напряжения (выключателей, преобразователей, трансформаторов, разрядников и т.п.), более совершенных аппаратов защиты, автоматики, управления и контроля. Все это, естественно, вызывает все более широкое использование высококачественных электроизоляционных материалов, в том числе стеклопластиков, и повышение требований к ним.

Для изготовления слоистых пластиков электроизоляционного назначения применяют фенолоформальдегидные смолы резольного типа. Для приготовления этих смол используют различные фенолы и формальдегид в виде формалина. Если для изготовления смолы применяют фенол, то смолу называют фенолоформальдегидной или фенольной. Если применяют смесь крезолов, то

смолу называют крезолоформальдегидной или крезольной. Фенолоформальдегидные смолы используются в производстве слоистых пластиков как в виде спиртовых растворов, так и в виде водных эмульсий, или смол, растворимых в разбавленном спирте (водно-спиртовых смол). Технологическая схема производства фенолоформальдегидных смол для слоистых пластиков представлена на рис. 5.1.

В реактор 1 из мерника 3 загружают фенол, а из мерника 4 — формалин. Катализатор — водный раствор аммиака — из приемной емкости 6 поступает в мерник 5, откуда и подается в реактор.

Процесс конденсации спирторастворимых смол характеризуется быстрым нагреванием реакционной смеси до температуры кипения, при которой начинается интенсивное образование смолы. После выдержки при кипении, когда процесс образования смолы достиг достаточной полноты (это можно установить по расслоению массы на водный слой и смоляной) полученную смолу сушат под вакуумом. Затем, после удаления воды, смолу подвергают термообработке при температуре 80—90 °С для дополнительного удаления остатков непрореагировавшего фенола. После этого в реактор из мерника 15 самотеком сливается этиловый спирт. Растворенная в спирте смола (лак) из реактора через фильтр 8 насосом 9 подается в хранилище лака 13, откуда и поступает в производство.

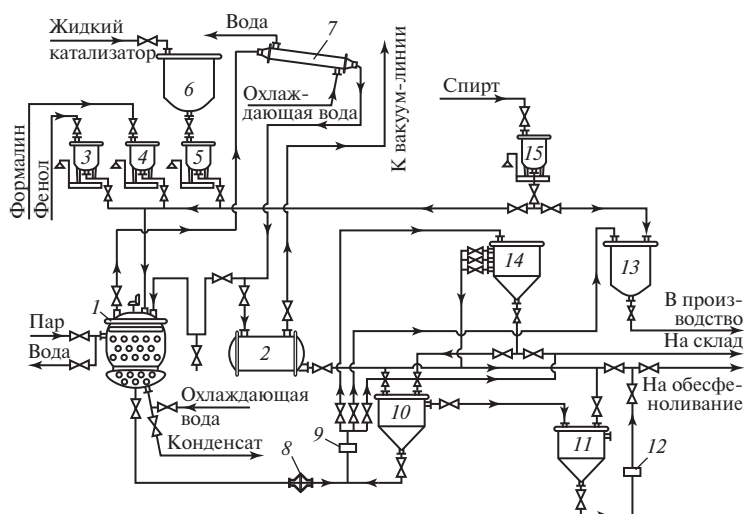


Рис. 5.1. Технологическая схема производства фенолоформальдегидных смол для слоистых пластиков:

1 — реактор; 2 — сборник конденсата; 3—5, 15 — мерники; 6 — приемный бак жидких катализаторов; 7 — холодильник; 8 — фильтр; 9, 12 — насосы; 10 — отстойник; 11 — сборник надсмольных вод; 13 — хранилище лака; 14 — отстойник смолы

При изготовлении смол, растворимых в разбавленном спирте, после удаления основного количества воды в процессе сушки смолу не подвергают термообработке, а растворяют в ограниченном количестве спирта.

При производстве водно-эмульсионных смол по окончании поликонденсации смола из реактора 1 через фильтр 8 насосом 9 передается в отстойник, из которого после отстаивания выделяется надсмольная вода и направляется на дополнительное отстаивание в емкость 10, далее в сборник надсмольных вод 11 и на обесфеноливание. Смола из отстойника 14 передается на склад или непосредственно в производство.

Спирторастворимые смолы могут длительное время сохранять свои свойства, если их концентрация не превышает 65 %. Водорастворимые и водно-спиртовые смолы можно хранить 1—5 сут, а при добавлении спирта срок их хранения может быть существенно увеличен.

Характеристики основных марок резольных электроизоляционных смол представлены в табл. 5.2.

Для изготовления стеклотекстолитов применяют эпоксидные смолы, которые характеризуются наличием в составе молекул исходной смолы эпоксидных групп, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к веществам, содержащим подвижный водород (амины, кислоты, спирты). Благодаря этому эпоксидные смолы можно переводить с помощью соответствующих отвердителей в полимерные структуры и получать стеклопластики, обладающие необходимой жесткостью. Смолы характеризуются высокими механическими и электрическими свойствами, а также нагрево- и влагостойкостью.

Показательной характеристикой эпоксидной смолы на основе продуктов реакции дифенилолпропана и эпихлоргидрина (диановые эпоксидные смолы) является процентное содержание эпоксидных групп, или эпоксидное число. Для

Таблица 5.2

Характеристики основных марок резольных электроизоляционных смол

Вид смолы	Температура каплепадения, °С	Период желатинизации при 160 °С	Содержание свободного фенола, %	Содержание летучих при 160 °С, %	Влажность, %
Спирторастворимая фенолоформальдегидная смола	60—75	50—15	8—13	8—13	1,2
Спирторастворимая крезолоформальдегидная смола	60—75	80—180	8—12	8—13	1,2
Растворимая в разбавленном спирте фенолоформальдегидная смола	40—120	90—120	15—16	—	15
Водорастворимая фенолоформальдегидная смола	30—90	100—150	18	—	20
Водорастворимая крезолоформальдегидная смола	30—90	150—270	18	—	20

изготовления пропиточных составов для стеклопластиков применяют эпоксидные смолы с эпоксидным числом от 14 до 25.

Отверждая диановую эпоксидную смолу фенолоформальдегидной смолой, получают смесевую эпоксифенольную композицию. При этом, в отличие от фенолоформальдегидных смол, не происходит выделения побочных продуктов реакции, поэтому не происходит большой усадки связующего и разрушения наполнителя (стеклоткани под действием воды, продукта реакции фенолоформальдегидной смолы). Низкая усадка не приводит к возникновению внутренних напряжений, ухудшающих прочность сцепления связующего с наполнителем, что обеспечивает высокие технические характеристики.

Диэлектрические свойства смол улучшаются за счет отсутствия в слоистом пластике побочных низкомолекулярных продуктов. Смешение эпоксидных смол с отвердителем производят в растворах, при этом подбирают общий растворитель для эпоксидной смолы и отвердителя. Так, для смешения фенолоформальдегидной смолы с эпоксидной смолой дианового типа применяют спирто-толуольную смесь.

Наиболее технологичной для изготовления стеклотекстолита является смола ЭД-16. Для получения раствора эпоксидно-фенолоформальдегидной смолы берут 65 % эпоксидной смолы и 35 % фенолоформальдегидной смолы резольного типа.

Физико-механические свойства отвержденной эпоксиднофенолоформальдегидной смолы приведены в табл. 5.3.

Отвержденные смесевые композиции обладают более высокой стойкостью к щелочам и меньшей к кислотам, а также к органическим растворителям и воде, по сравнению с отвержденными резольными фенолоформальдегидными смолами.

Таблица 5.3

Состав отвержденной смолы	
Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	1230
Предел прочности, МПа:	
при растяжении	85
при изгибе	130
Модуль упругости, МПа	3200
Диэлектрическая проницаемость	4,0—4,5
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц	0,003—0,03
Удельное объемное сопротивление, Ом · м	10 ¹⁴ — 10 ¹⁵
Электрическая прочность, МВ/м	15—20
Усадка при отверждении, %, не более	0,4

Более устойчивой к нагреванию оказывается полифункциональная эпоксидная смола с содержанием эпоксидных групп около 20—24 %. Такую смолу называют эпокситрифенольной (ЭТФ). Применение ЭТФ в качестве связующего в стеклотекстолитах обусловлено ее высокими механическими свойствами и жесткостью при нагревании. Потеря массы отвержденной смолы при термостатировании на 20—30 % меньше, чем отвержденной диановой смолы. Получаемый с применением ЭТФ стеклопластик обладает более высокими механическими характеристиками при температуре 180—200 °С, что является важным показателем для его применения в электрических машинах и аппаратах классов нагревостойкости F и H, работающих в экстремальных условиях эксплуатации.

Для изготовления стеклотекстолитов в качестве наполнителя используют различные виды стеклотканей сатинового, саржевого и полотняного переплетения (табл. 5.4). Использование стекловолоконистых наполнителей, и в частности стеклотканей, обусловлено прежде всего ценными свойствами стеклянного волокна: высокой механической прочностью и теплостойкостью.

Стекловолокно для слоистых пластиков изготавливают на основе бесщелочного алюмоборосиликатного стекла. Увеличение содержания оксидов щелоч-

Таблица 5.4

Технические характеристики тканей из стеклянного волокна

Марка ткани	Толщина, мм	Масса 1 м ² , г	Число нитей на 1 см		Сопротивление раз- рыву при растяжении полоски 25×100 мм, Н, не менее		Вид перепле- тения
			по основе	по утку	по основе	по утку	
Электроизоляционные ткани (ГОСТ 19907)							
Э1-25	0,025 ± 0,002	24 ± 2	30 + 1	30 + 1	150	120	Полотня- ное
Э1-100	0,100 ± 0,008	106 ± 6	20 + 1	20 + 1	600	600	То же
Э1-125	0,125 ± 0,010	145 ± 9	16 + 1	16 + 1	900	900	— «—
Э3-100	0,100 ± 0,010	108 ± 10	20 + 1	20 + 1	600	600	— «—
Э3-125	0,125 ± 0,013	145 ± 12	16 + 1	16 + 1	750	750	— «—
Э3-200	0,200 ± 0,020	195 ± 16	10 + 1	10 + 1	1150	1100	— «—
Конструкционные ткани (ГОСТ 19170)							
T-10	0,23 ± 0,02	290 ± 7	36 + 1	20 + 1	2700	1500	Сатино- вое
T-11	—	385 ± 15	22 + 1	13 + 1	2800	1600	То же
T-12	—	370 ± 15	22 + 1	13 + 1	2750	1600	— «—
T-13	0,27 ± 0,03	285 ± 12	16 + 1	10 + 1	1800	1200	Полотня- ное
T-14	0,27 ± 0,03	308 ± 12	16 + 1	13 + 1	1800	1500	То же

ных металлов в стекловолокне ведет к ухудшению диэлектрических свойств, поэтому стекловолокнистые материалы на основе щелочного стекла для слоистых пластиков не применяют.

В производстве стеклянного волокна в качестве замасливателя используют различные плавкие смеси и эмульсии на основе парафина, которые в дальнейшем ухудшают адгезию связующего к стекловолокну. Поэтому рекомендуется удалять замасливатель со стеклоткани перед пропиткой путем термообработки ее при 300—400 °С.

Физико-механические и диэлектрические свойства слоистых пластиков могут быть значительно улучшены путем предварительной обработки стеклоткани гидрофобным замасливателем или аппретами, содержащими органические производные кремния и хрома. Такие аппреты, вступая во взаимодействие как со стекловолокном, так и со связующими, повышают влагостойкость, термическую стойкость, улучшают диэлектрические свойства и другие характеристики материала.

В отечественной промышленности применяют такие замасливатели, как волан, прямой замасливатель кремнийорганического типа № 78, политерпеновый замасливатель. При их использовании уменьшается угол смачивания поверхности стеклянного волокна связующим, улучшается пропитка и достигается более равномерное распределение связующего в стеклоткани.

Физико-механические свойства стеклотекстолита зависят также от содержания наполнителя, стеклянного волокна, причем оптимальное значение содержания стекловолокнистого наполнителя зависит от применяемого связующего.

Наряду с различными тканями из стеклянного волокна в производстве стеклотекстолитов применяют нетканые армирующие материалы на основе некрученого стекловолокна и вязально-прошивной армирующий материал равнопрочной структуры ВПР-10. Он состоит из двух систем стекложгутов, наложенных друг на друга под углом 95° и прошитых стеклянными нитями. При этом снижаются механические воздействия на наполнитель из-за отсутствия изгиба и кручения волокон в жгутах, уменьшаются технологические переходы текстильной переработки и т.д. Результаты проведенных исследований показали, что нетканые армирующие материалы могут быть использованы для получения стеклотекстолитов конструкционного и электротехнического назначения типов КАСТ, СТ и СТЭФ.

Одним из основных способов пропитки стеклоткани для стеклотекстолитов является погружение стеклоткани в раствор связующего, содержащий растворитель, с последующим его удалением в сушильной камере. При таком способе пропитки связующее равномерно распределяется в стеклоткани.

Предпосылкой для равномерного распределения связующего в наполнителе считается насыщение стеклоткани связующим с последующим его отжимом для установления требуемого содержания связующего. В этом случае при пропитке необходимо вытеснить находящийся в порах наполнителя воздух и заменить его связующим. При условии, что все поры наполнителя (стеклоткани) при про-

питке связующим заполнены, массу связующего m_1 , поглощенную порами наполнителя на 1 м^2 , определяют

$$m_1 = \omega \gamma_0 h, \quad (5.1)$$

где ω — относительная объемная пористость стеклоткани; h — толщина стеклоткани, м; γ_0 — плотность воздуха, кг/м^3 .

Когда часть объема пор не заполнена связующим или в нем находятся пузырьки воздуха, массу связывающего m_1 вычисляют

$$m_1 = k_0 \omega \gamma_0 h, \quad (5.2)$$

где k_0 — коэффициент, учитывающий степень заполнения пор лаком.

Относительная объемная пористость стеклоткани может быть выражена уравнением

$$\omega = \frac{\gamma_B h - m_H}{\gamma_B h}, \quad (5.3)$$

где γ_B — плотность волокон стеклоткани, кг/м^3 ; m_H — масса 1 м^2 стеклонити, кг.

Подставляя значение ω в уравнение (5.2), получаем выражение для m_1 :

$$m_1 = \frac{k_0 \gamma_0 (\gamma_B h - m_H)}{\gamma_B}. \quad (5.4)$$

Однако при выходе стеклоткани из лака вследствие смачивания на обеих поверхностях появляются тонкие слои связующего толщиной h_1 .

Если исходить из уравнения, связывающего динамическую вязкость лака η со скоростью движения стеклоткани v при выходе его из ванны пропиточной машины, то толщину слоя связующего h_1 приблизительно определить из уравнения

$$h_1 = \sqrt{\frac{v \eta}{\gamma_c g}}, \quad (5.5)$$

где γ_c — плотность лака, кг/м^3 ; η — динамическая вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$; g — ускорение свободного падения ($9,8 \text{ м/с}^2$).

Тогда массу лака, наносимого на обе стороны наполнителя на 1 м^2 , можно определить

$$m_2 = 2h_{10} \quad (5.6)$$

или с учетом уравнения (5.5) приблизительно можно получить

$$m_2 = 0,64 \sqrt{\gamma_c \eta v}. \quad (5.7)$$

Если концентрация связующего в процентах будет равна C , то отношение W массового количества связующего к количеству пропитанного наполнителя после сушки (удаления растворителя) в процентах составит:

$$W = \frac{C(m_1 + m_2)}{C(m_1 + m_2) + m_H}. \quad (5.8)$$

Или с учетом уравнений (5.4), (5.6):

$$W = \frac{C \left[k_0 \gamma_0 (\gamma_B h - m_H) + 640 \gamma_B \sqrt{\gamma_C \eta v} \right]}{C \left[k_0 \gamma_0 (\gamma_B h - m_H) + 640 \gamma_B \sqrt{\gamma_C \eta v} \right] + \gamma_B m}. \quad (5.9)$$

Из анализа этого уравнения и рассмотрения механизма процесса пропитки следует, что при прочих равных условиях:

1. С увеличением плотности пропитывающего связующего γ_0 повышается относительное содержание связующего m в пропитанном наполнителе, приближаясь постепенно к постоянному значению (так как с увеличением плотности вязкость раствора возрастает быстрее).

2. При увеличении скорости v выхода наполнителя из пропиточной ванны или возрастанием вязкости η пропитывающего раствора увеличивается относительное содержание связующего (за счет толщины на поверхности стеклоткани h_1).

3. С увеличением плотности волокон наполнителя γ_B относительное количество связующего в пропитанном наполнителе незначительно уменьшается.

При небольших скоростях пропитки наполнителя содержание связующего изменяется в зависимости от плотности лака. При больших скоростях это сделать трудно, и поэтому устанавливают регулируемую систему, обеспечивающую необходимый нанос связующего.

После пропитки происходит испарение растворителя и частичное отверждение связующего. Одной из основных задач при повышении скорости пропитки является определение оптимального количества растворителя. Обычно используются смесевые лаки ИФ-2/ЭП следующей концентрации: 46 % основы и 54 % растворителя.

Чем больше растворителя, тем больше образуется в процессе сушки паровоздушной смеси (ПВС). Последнюю необходимо удалять из зоны сушки, чтобы не превысить предельно допустимую концентрацию (ПДК) растворителей. Этот же показатель влияет на скорость пропитки стеклоткани. Чем больше скорость, тем большее количество растворителя необходимо удалять из зоны сушки. Этот показатель учитывают при расчетах установки дожигания ПВС от пропиточной машины. Поэтому для определения оптимальных соотношений рассматривалась зависимость плотности лака от концентрации массы нелетучих веществ (рис. 5.2).

Приведенные данные показывают пропорциональную зависимость плотности лака от его концентрации и практически не зависят от температуры в интервале от 20 до 37 °С. Изменение концентрации лака, в свою очередь, ведет

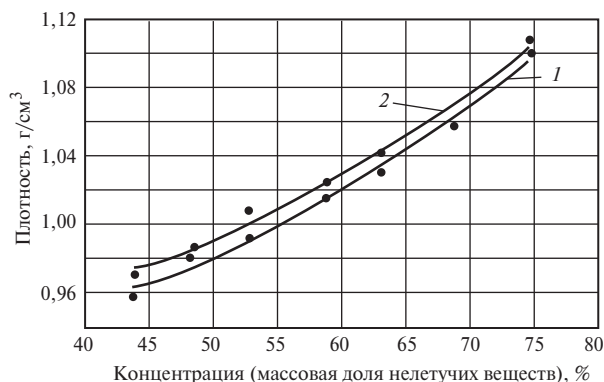


Рис. 5.2. Зависимость плотности пропиточного лака ИФ-2/ЭП от концентрации нелетучих веществ при температурах 37 (1) и 20 °C (2).

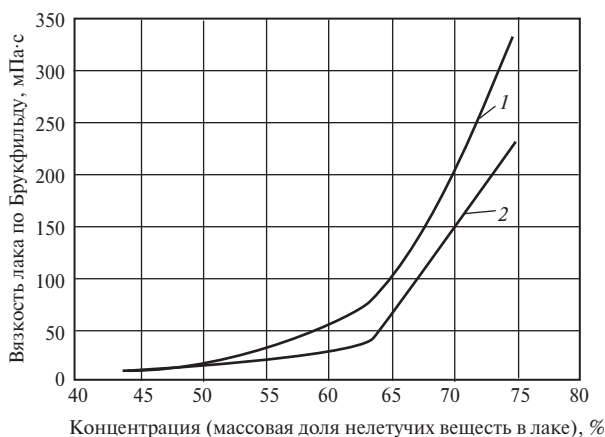


Рис. 5.3. Зависимость динамической вязкости лака ИФ-2/ЭП от концентрации нелетучих веществ при температурах 37 (1) и 20 °C (2)

к изменению вязкости состава. На рис. 5.3 представлена зависимость динамической вязкости по Брукфильду от температуры и концентрации. При увеличении концентрации вязкость лака изменяется по экспоненциальному закону, при концентрации выше 65 % происходит резкий рост значений.

Вязкость лака существенно зависит от температуры, что подтверждается данными рис. 5.4.

Для достижения однородности лака в ванне пропиточной машины должно быть установлено дополнительное оборудование, позволяющее перемешивать лак и поддерживать постоянными уровень и температуру. Среднее значение динамической вязкости составляет 72—90 мПа·с.

Лак концентрацией 66—67 % имеет высокую вязкость. Применение его для пропитки приводит к усложнению транспортирования по трубопроводам, уве-

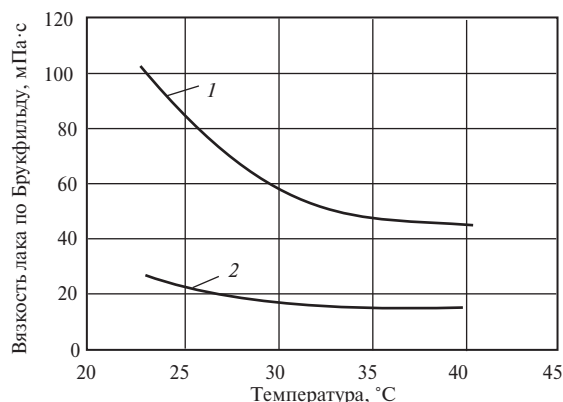


Рис. 5.4. Зависимость динамической вязкости по Брукфильду от температуры при разных концентрациях:

1 — концентрация 65 %; 2 — концентрация 52 %

личению вязкости при работе линии пропитки и, как следствие, к получению пропитанной стеклоткани, имеющей нестабильные характеристики. Поэтому в этих целях используют лак концентрацией не более 65 ± 1 %.

Содержание связующего в пропитанной стеклоткани (препреге) имеет большое значение как для процесса прессования, так и для механических характеристик готового стеклопластика. Проведенные эксперименты, результаты испытаний и многолетний опыт изготовления стеклотекстолитов показали, что оптимальное количество связующего в препреге составляет 35—39 %. Однако этот показатель существенно зависит от времени желатинизации лака и, соответственно, его текучести в препреге. Анализируя время желатинизации пропиточного лака в цехе при пропитке стеклоткани и последующего прессования стеклотекстолита из этой стеклоткани, установили, что время желатинизации лака изменялось от 6 до 9 мин при соблюдении технологического регламента. Данные, приведенные на рис. 5.5, были получены в результате анализа более 140 заводских партий лака ИФ-2/ЭП.

В процессе прессования стеклотекстолита из препрега с различным временем желатинизации лака было установлено, что вытекание зависит от времени желатинизации лака. На рис. 5.6 показано, что при изменении времени желатинизации лака от 6,5 до 7 мин процент вытекания лака составляет 14,5—21 %, что ведет к нестабильным характеристикам готового стеклотекстолита. При времени желатинизации 5—6 мин вытекание смолы при прессовании значительно снижается.

Для уменьшения вытекания смолы при производстве стеклотекстолита в качестве ускорителя отверждения при изготовлении совмещенного лака марки ИФ-2/ЭП был использован 2-метилимидазол (далее 2-МИ). При подборе оптимального количества ускорителя необходимо было учесть, что жизнеспособность лака должна быть не менее 10 сут, так же как и жизнеспособность полученного препрега.



Рис. 5.5. Значение параметра «время желатинизации» лака ИФ-2/ЭП

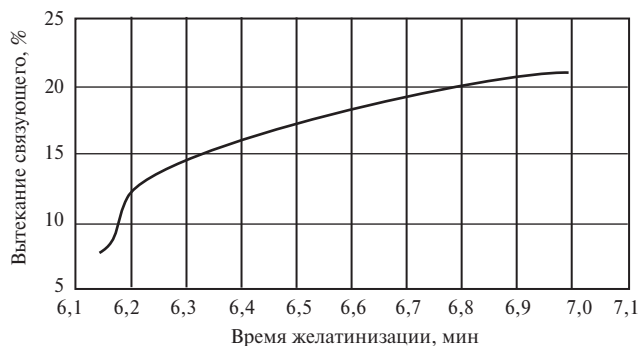


Рис. 5.6. Зависимость количества вытекшего связующего при прессовании от времени желатинизации лака

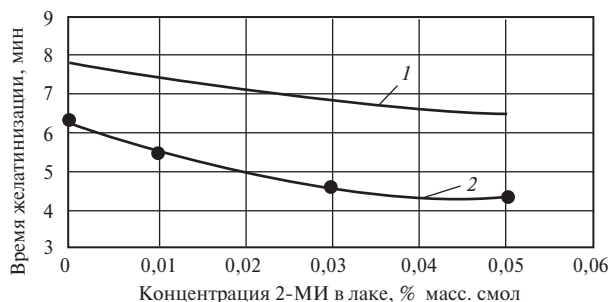


Рис. 5.7. Зависимость времени желатинизации лаков ИФ-2/ЭП от количества вводимого ускорителя (2-МИ):

1 — время желатинизации 7 мин 45 с; 2 — время желатинизации 6 мин 20 с

На рис. 5.7 представлены результаты определения времени желатинизации партий лака ИФ-2/ЭП в зависимости от количества вводимого 2-МИ. Исходное время желатинизации составляло 7 мин 45 с (кривая 1) и 6 мин 20 с (кривая 2), количество вводимого ускорителя 0,01; 0,03; 0,05 % масс. смол.

Введение ускорителя позволяет регулировать время желатинизации лака. В зависимости от количества ускорителя значение показателя снижается на 15—30 %.

На рис. 5.8 приведены результаты измерения времени желатинизации партии лака без ускорителя и с введением разного количества ускорителя в процессе его хранения при комнатной температуре. Изменения значения показателя в течение 10 сут позволяют сделать вывод о пригодности исследуемой композиции.

Приведенные данные показывают, что оптимальным количеством является 0,03—0,04 % содержания 2-метилимидазола массовой доли нелетучих веществ в лаке. Препрег, изготовленный на основе партии лака с 0,03 % ускорителя 2-МН, был жизнеспособным в течение 10 сут (рис. 5.9).

При прессовании препрегов, пропитанных лаком с ускорителем, вытекание практически отсутствует (табл. 5.5).

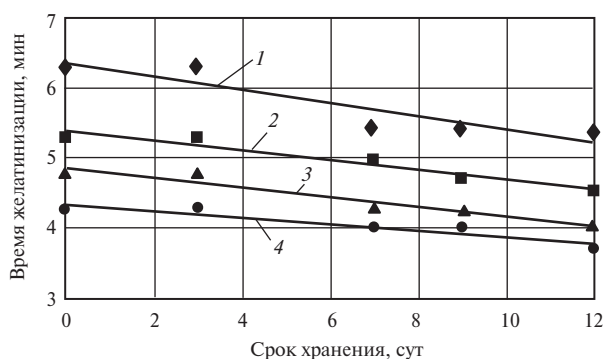


Рис. 5.8. Зависимость времени желатинизации от количества введенного 2-МИ и времени хранения: 1 — исходный лак; 2 — 0,01 % 2-МИ; 3 — 0,03 % 2-МИ; 4 — 0,05 % 2-МИ

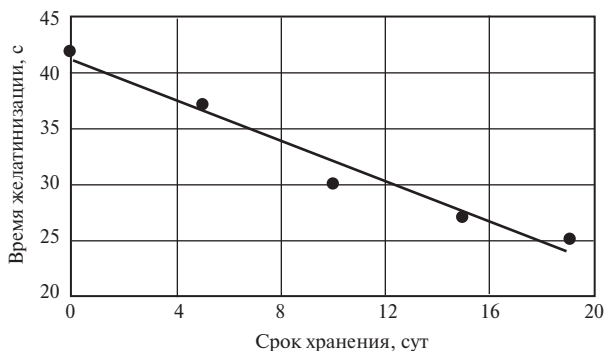


Рис. 5.9. Изменение времени желатинизации препрега при хранении

Таблица 5.5

Данные по вытеканию связующего ИФ-2/ЭП при прессовании

Номер партии лака	Время желатинизации исходного лака	2-МИ, % масс. смол	Время желатинизации лака с 2-МИ	Вытекание при прессовании
19	6 мин 34 с	0,03	5 мин 22 с	Вытекания не было
20	6 мин 47 с	—	6 мин 47 с	Сильное вытекание
21	6 мин 57 с	—	6 мин 57 с	
22	6 мин 55 с	—	6 мин 55 с	
26	6 мин 44 с	—	6 мин 44 с	
32	7 мин 00 с	0,03	5 мин 36 с	Вытекания не было
33	7 мин 30 с	0,03	5 мин 55 с	
34	7 мин 43 с	0,03	5 мин 52 с	
35	7 мин 25 с	0,03	5 мин 52 с	
37	6 мин 51 с	0,03	5 мин 40 с	
38	7 мин 15 с	0,025	5 мин 50 с	

Для пропитки стеклоткани и определения основных характеристик лака при изготовлении качественного препрега подбирают рецептуру пропиточного совмещенного лака ИФ-2/ЭП.

Пропиточные машины, в которых ткани перерабатываются в полуфабрикат (препрег), являются важнейшим видом оборудования, используемого в производстве слоистых пластиков. Высокие требования предъявляют к узлу пропитки и сушильным камерам, так как от их состояния зависит качество пропитанного наполнителя, а именно равномерность содержания связующего, а также летучих и растворимых продуктов в последнем, что обеспечивает равномерную текучесть при прессовании и однородность свойств готового пластика. В настоящее время используются пропиточные машины с вертикальным и горизонтальным расположением сушильных камер.

Стеклоткани пропитывают, как правило, на вертикальных пропиточных машинах. Такое расположение камеры обеспечивает равномерное нанесение связующего, что при горизонтальном расположении камеры достичь значительно труднее. При прохождении полотна через сушильную камеру происходят испарение растворителя и химическое отверждение смолы. Когда пропитанное полотно поступает в сушильную камеру, температуру поддерживают несколько ниже температуры кипения растворителя, а затем постепенно повышают. Слишком быстрое испарение может вызвать нежелательные явления на поверхности наполнителя (образование кратеров, вздутий и т.п.). Когда полотно при прохождении камеры достигает зоны, температура которой равна температуре кипения растворителя, последний должен быть удален из пленки смолы. Температура в сушильной камере регулируется таким образом, чтобы в конце сушки состояние смолы было близко к точке желатинизации.

Чтобы избежать перехода смолы в стадию отверждения С, температуру в зоне перед выходом полотна из сушильной камеры снижают. В некоторых конструкциях применяют охлаждение в пространстве между сушильной камерой и приемным валиком, чтобы температуру размягченной, нагретой смолы быстро довести до комнатной температуры. Часто температуру смолы снижают с помощью системы валиков, охлаждаемых водой.

Температура в разных зонах сушильной камеры должна регулироваться с точностью до $\pm 5^\circ\text{C}$, что при правильном конструктивном решении узла пропитки обеспечит высокое качество пропитанного наполнителя.

На отечественных заводах, изготавливающих слоистые пластики, для пропитки тканей применяют вертикальные машины, занимающие меньше места. Для пропитки бумаги и тканей фенолоформальдегидными, кремнийорганическими и эпоксиднофенольными связующими используется вертикальная пропиточ-

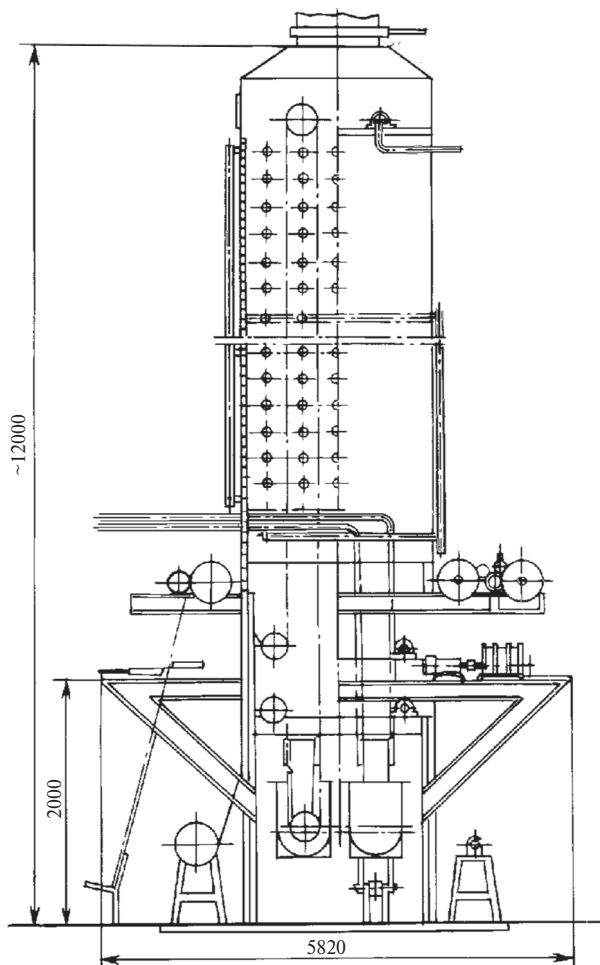


Рис. 5.10. Вертикальная двояная пропиточная машина с паровым обогревом

ная машина с паровым обогревом (рис. 5.10). Средняя рабочая скорость пропитки стеклоткани составляет 1,8 м/мин, температура в сушильной камере — 100—115 °С при расходе пара 700—1000 кг/ч.

Машины этого типа имеют ряд недостатков: несовершенство пропиточного узла и сушильной шахты, отсутствие приборов контроля вязкости и температуры лака и т.п.

Более совершенными следует считать вертикальные пропиточные машины с паровым обогревом (рис. 5.11). Такие машины экономичны (при температуре в камере до 140 °С расход пара составляет 700 кг/ч), имеют плавное регулирование скорости движения полотна, снабжены устройством намотки пропитанного полотна в рулон и устройствами для резки на листы.

Всем машинам с паровым обогревом присущи общие конструкционные недостатки, которые заключаются в несовершенстве механизма размотки и замены рулонов, отсутствии зон подсушки материала перед пропиткой и охлаждения его перед разрезкой или намоткой в рулоны, несовершенстве пропиточных устройств, сушильных камер и недостаточной оснащенности приборами контроля и регулирования пропиточных машин.

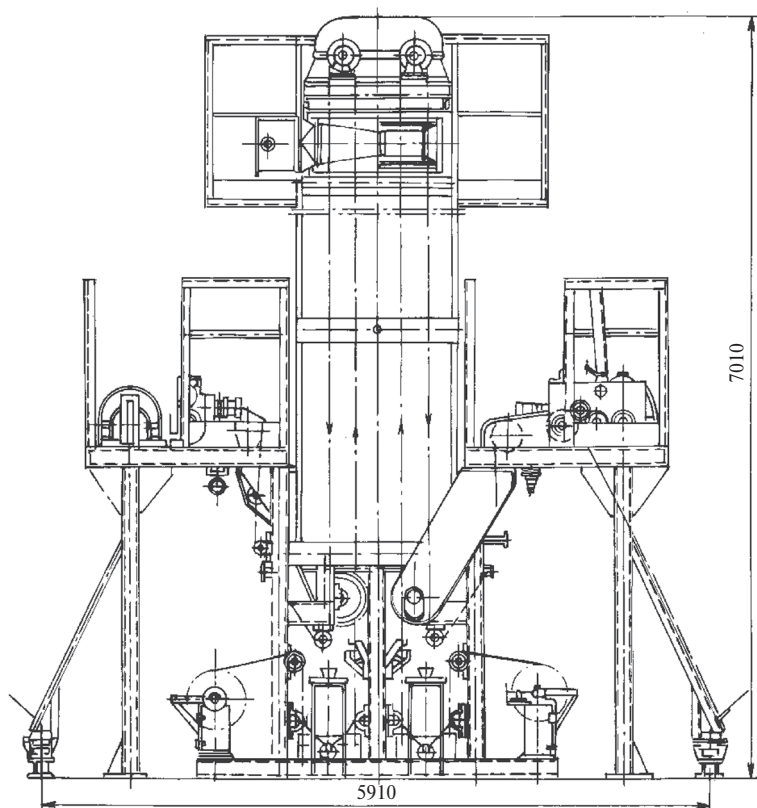


Рис. 5.11. Вертикальная двоянная пропиточная машина с паровым обогревом (привод гидравлический)

Кроме вертикальных пропиточных машин с паровым обогревом, в производстве слоистых пластиков применяют машины простых конструкций с индукционным обогревом (рис. 5.12). Эти машины имеют повышенную производительность за счет достижения большей температуры в сушильной камере. Существенными недостатками машин являются отсутствие системы плавного регулирования температуры и недостаточная степень пожаро- и взрывобезопасности.

В пропиточных машинах вертикального типа фирмы Karatsch (Швейцария) полотно наматывается в два рулона. Склейка в конце рулонов происходит в специальном прессе. Петлевой компенсатор позволяет склеивать материал без остановки процесса. Машина снабжена двумя обогреваемыми валами и механизмом предварительной лакировки наполнителя. Пропиточная машина обогревается горячим маслом. В лакировальную и пропиточную ванны лак подается рециркуляционно. Сушильная камера состоит из двух или четырех зон. Горячий воздух подается через сопла (дюзы) навстречу движению материала. В нижней части первой зоны и верхней части второй зоны находятся коробка для отсоса воздуха. Перевальные валы охлаждаются водой для предотвращения прилипания смолы. В нижней части второй зоны производится охлаждение материала,

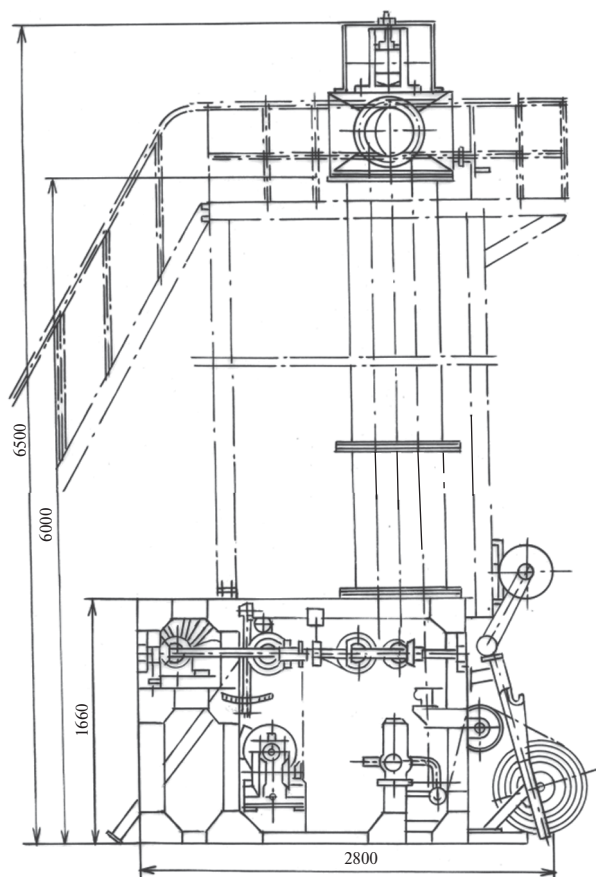


Рис. 5.12. Вертикальная пропиточная машина с индукционным обогревом

которое завершается на двух охлаждаемых валах. Механизм намотки на два рулона имеет узел корректировки положения полотна по ширине. При необходимости машина может быть снабжена механизмом резки полотна на листы.

Аналогичное устройство имеет вертикальная пропиточная машина (рис. 5.13) фирмы Vits (ФРГ).

В России для пропитки стеклотканей для стеклопластиков применяют машины ЛЭСТ-1200 (ЗАО «Электроизолит»). В табл. 5.6 даны сравнительные характеристики машин для пропитки рулонных тканей полимерными смолами.

Одним из главных преимуществ новой линии ЛЭСТ-1200 является то, что в качестве теплоносителя применяют высокотемпературное масло. Это позволяет использовать для пропитки стеклотканей высокотемпературные составы, что было невозможно на старых машинах. На рис. 5.14 приведена схема пропиточной линии ЛЭСТ-1200.

Процесс пропитки стеклоткани на пропиточной линии ЛЭСТ-1200 состоит из следующих операций.

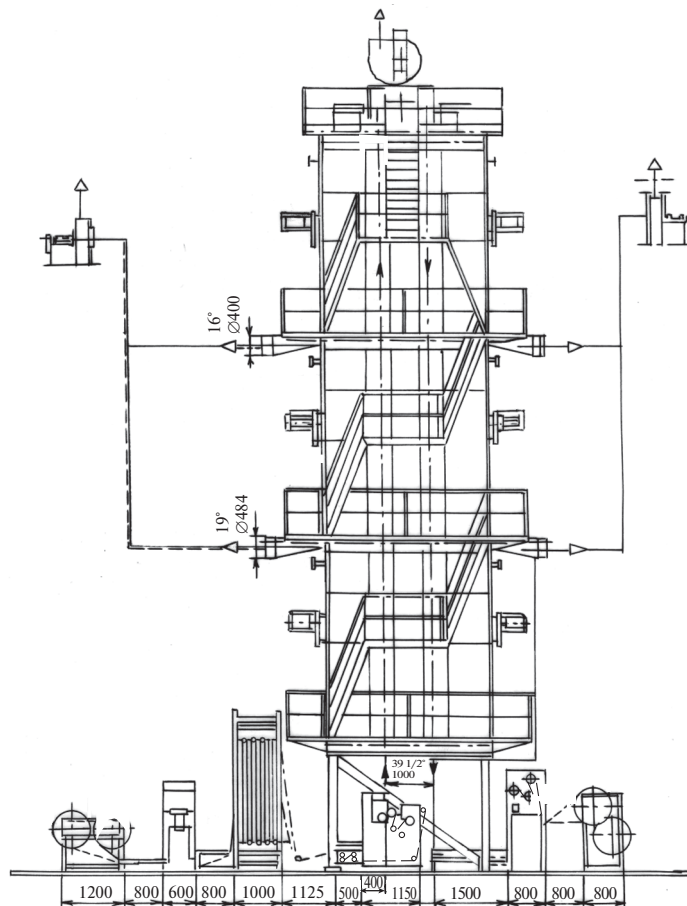


Рис. 5.13. Вертикальная пропиточная машина фирмы Vits

Таблица 5.6

Характеристики пропиточных машин

Показатель	Линия для пропитки ЛЭСТ-1200	Вертикальная серийная машина (см. рис. 5.10)
Максимальная ширина пропитываемой ткани, мм	1200	1100
Длина ткани, м	Не менее 2000	Не более 300
Количество тепловых зон сушильной камеры, шт.	2 (раздельные)	3 (сообщающиеся)
Высота сушильной камеры, м	20	12
Теплоноситель	Масло	Пар
Максимальная температура в сушильной камере, °С	200	150
Скорость протяжки полотна, м/мин	До 15	4
Рабочая скорость протяжки полотна, м/мин	7—10	0,8—2
Концентрация применяемого связующего, %	65 ± 1 (возможно до 85 %)	46 ± 2
Соединение рулонов ткани	Механизированное с применением устройства склейки	Вручную
Приемка готовой продукции	Намотка в рулон диаметром не более 450 мм; нарезка на листы длиной 900—1650 мм	Намотка в рулон диаметром до 400 мм
Магазин запаса ткани, м	25	—

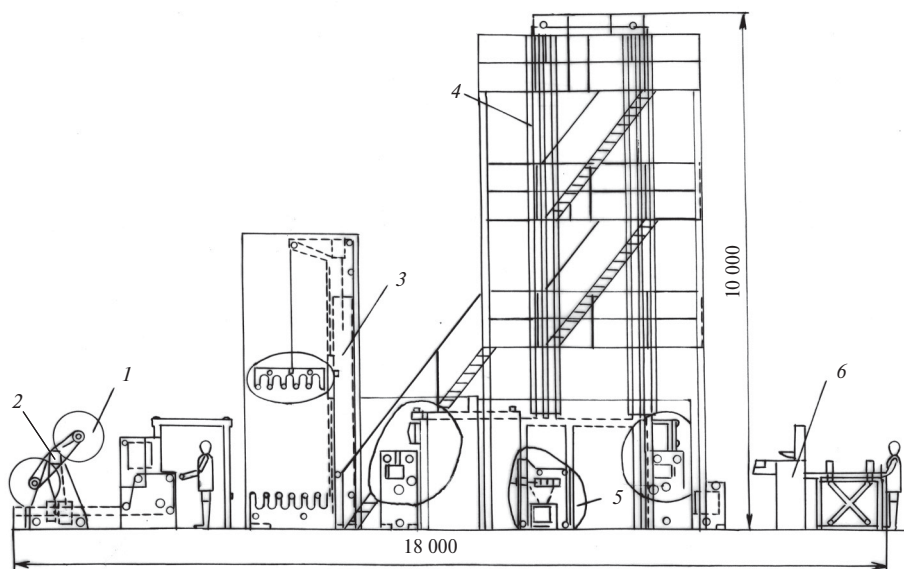


Рис. 5.14. Схема вертикальной пропиточной машины:

1 — рулон стеклоткани; 2 — узел размотки стеклоткани; 3 — накопитель стеклоткани; 4 — сушильные камеры; 5 — пропиточный узел; 6 — узел резки пропитанной стеклоткани

На размоточном узле 2 устанавливают два рулона стеклоткани. При завершении пропитки одного рулона без остановки машины за счет накопителя 3 происходит склейка конца законченного и начала нового рулона стеклоткани. Для этого применяют пресс с самоклеящейся пленкой. Длина стеклоткани в накопителе составляет 25 м. При скорости пропитки 10 м/мин у оператора есть 2,5 мин для проведения склейки. При этом обеспечивается непрерывная пропитка и уменьшаются отходы стеклоткани.

Стеклоткань с размоточного узла 2 проходит через накопитель 3 и поступает в камеру вакуумирования, где происходит удаление пыли и загрязнений. Далее стеклоткань направляется в пропиточную ванну с лаком и через валковые отжимы в сушильные камеры пропиточной машины 4, где происходят удаление растворителя и частичная полимеризация смолы. Через перевальные валы, охлаждаемые водой для устранения залипания, пропитанная стеклоткань попадает в охлаждаемую зону пропиточной машины. Охлажденный препрег поступает на узел резки 6, после чего подвергается визуальному контролю отсутствия натеков и посторонних включений, затем проходит контроль по показателям, заложенным в нормативной документации на данный вид продукции (текучесть, количество летучих веществ, содержание смолы, растворимость смолы). Далее препрег направляется на прессование.

Листовые стеклотекстолиты изготавливают методом горячего прессования листов пропитанного наполнителя, уложенного слоями между прокладочными листами, в этажных гидравлических прессах. Процесс прессования заключается в одновременном воздействии на материал высокого давления и температуры. Под влиянием повышенной температуры связующее, находящееся в пропитанном наполнителе, расплавляется и под давлением более глубоко пропитывает листы наполнителя, образуя пакет, склеивая их друг с другом. В то же время смола, содержащаяся в верхних слоях пакета, равномерно растекается по поверхности материала и образует блестящую прозрачную пленку. Затем смола отверждается под действием высокой температуры и давления и окончательно скрепляет листы наполнителя. В результате образуется плотный и монолитный лист пластика.

Воздушная прослойка между металлическим прокладочным листом и верхним слоем пропитанного наполнителя выжимается по периметру листа. Отдельные воздушные включения продавливаются через расплавленную, растекающуюся под давлением смолу в поры наполнителя и остаются в нем, так же как и образующиеся в результате реакции поликонденсации побочные продукты (вода, формальдегид и т.п.), поскольку давление прессования превышает давление их паров. Растекающаяся по поверхности пластика смола образует прозрачный сплошной слой над верхним слоем наполнителя толщиной 10—15 мкм. При этом структура поверхностного слоя полностью отражает структуру поверхности прокладочного листа.

Текучесть и вязкость расплавленной смолы, связанные со степенью конденсации, реакционной способностью и температурой, должны обеспечить возможность удаления воздушных включений, прежде чем расплавленная смола станет твердой

и образует сплошную пленку. Слишком большая текучесть ведет к снижению количества смолы на поверхности пластика за счет выдавливания из материала.

Структурирование и отверждение большинства смол начинается при температуре 110—120 °С.

Зависимость продолжительности течения смолы от температуры при прессовании пропитанной эпоксиднофенолоформальдегидными смолами стеклоткани представлена на рис. 5.15.

Смола начинает расплавляться при температуре около 80 °С ($B-B'$) и образует на поверхности листа сплошную пленку. Этот процесс продолжается в зависимости от температуры 30—50 с. При дальнейшем повышении температуры ($C-C'$) расплав смолы проникает внутрь материала ($D-D'$). Далее смола отверждается в течение 30—200 с ($E-E'$), после чего начинают охлаждение пластика (штриховые кривые). Зависимость между временем отверждения и температурой прессования для данного случая (рис. 5.16) описывается следующей формулой:

$$\tau = 2k \frac{t_1 - t_2}{10},$$

где τ — время отверждения под давлением; k — константа, зависящая от свойств смолы; t_1 — температура в плитах пресса, равная 150 °С; t_2 — температура отверждения в наполнителе, примерно равная 150 ± 15 °С.

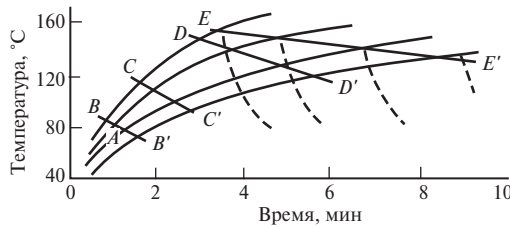


Рис. 5.15. Зависимость процесса растекания смолы от температуры прессования:

A — исходное состояние

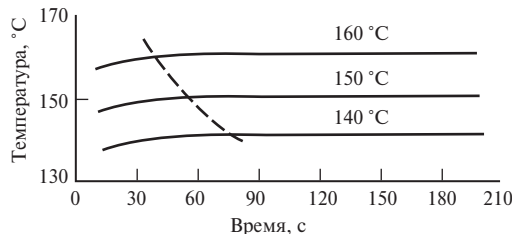


Рис. 5.16. Зависимость времени отверждения от температуры прессования:

--- — время отверждения при данной температуре

С учетом продолжительности нагревания τ_n до температуры отверждения формула принимает вид:

$$\tau = \tau_n + 2k \frac{t_1 - t_2}{10}.$$

Время отверждения τ обратно пропорционально скорости реакции сшивания молекулярных цепей при данной температуре, которая зависит от концентрации реакционноспособных групп в смоле. Скорость отверждения по мере расходования групп уменьшается, поэтому для снижения времени прессования используют смолу с избыточным числом реакционных групп и ведут прессование до получения определенных технологических свойств материала, например твердости, стойкости к истиранию, химической стойкости. Избыток реакционных групп в смоле приводит к образованию большого числа сшивков, т.е. переотверждению смолы, а возникающие при этом внутренние напряжения могут вызвать ее растрескивание. Слишком редкая пространственная сеть отвержденной смолы обуславливает низкие эксплуатационные свойства пластика (водостойкость, химическую стойкость, твердость и т.д.).

На процесс прессования слоистых пластиков и качество готового материала оказывает влияние большое количество факторов, из которых можно выделить: содержание смолы, текучесть, содержание летучих, температура и давление прессования и его продолжительность (время выдержки).

Низкое содержание смолы в пропитанном наполнителе уменьшает прочность склеенных в единое целое листов и может вызвать расслоение пластика. Чем больше содержание смолы, тем быстрее покроется поверхность пластика пленкой отвержденной смолы и тем лучше будет качество его поверхности. Однако высокое содержание смолы повышает хрупкость материала.

Расслоение пластика может быть связано с пересушкой пропитанного наполнителя, т.е. с чрезмерным отверждением смолы во время сушки в пропиточной машине, о чем обычно свидетельствует низкая текучесть или низкое содержание растворимой части смолы в пропитанном наполнителе. Высокое содержание летучих может привести к вздутиям в слоистом пластике.

Внутренние напряжения, возникающие в слоистом пластике, будут тем выше, чем больше модуль упругости отвержденного связующего и чем значительнее разница в усадке связующего и наполнителя. Они будут тем больше, чем большую усадку даст связующее при отверждении (рис. 5.17).

При прессовании усадка связующего вызывает напряжение сжатия, а прочность на разрыв слоистого пластика определяется внутренними напряжениями и изменяется в зависимости от содержания связующего по параболической кривой (рис. 5.18, 5.19).

Когда внутренние напряжения достигают больших значений, возможно растрескивание связующего в материале, особенно на его поверхности. Такое явление наблюдалось при производстве стеклотекстолита из сильно разреженной стеклоткани и фенолоформальдегидного связующего или тогда, когда на стеклоткань наносили в избытке связующее.

Характеризуя влияние технологических параметров прессования на качество готового материала, следует отметить, что температура в процессе прессования стеклопластика является переменной величиной. После загрузки пропитанного наполнителя плиты пресса смыкаются. При этом создается

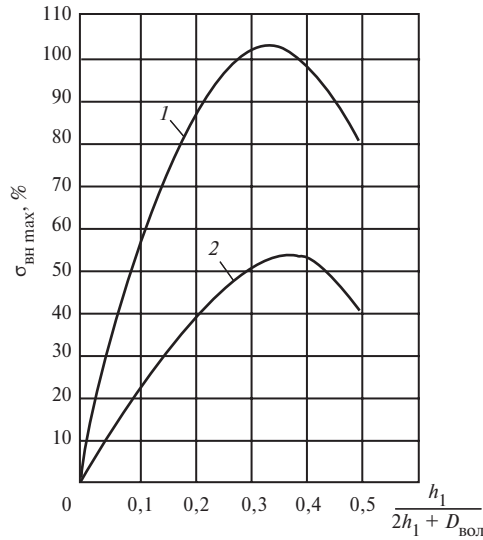


Рис. 5.17. Зависимость максимального внутреннего напряжения в слоистом пластике от отношения толщины слоя связующего h_1 к сумме толщин волокна и связующего ($2h_1 + D_{вол}$):

1 — при $E_1/E_2 = 1$; 2 — при $E_1/E_2 = 0,5$; E_1 — модуль упругости связующего; E_2 — модуль упругости наполнителя

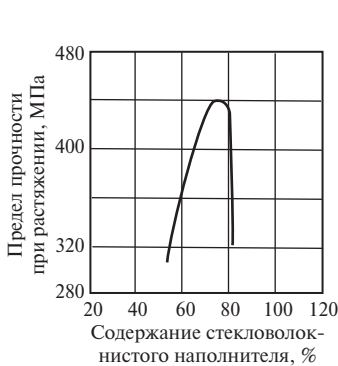


Рис. 5.18. Зависимость предела прочности при растяжении стеклотекстолита, изготовленного из стеклоткани на основе непрерывного стекловолокна, от содержания стекловолокнистого наполнителя

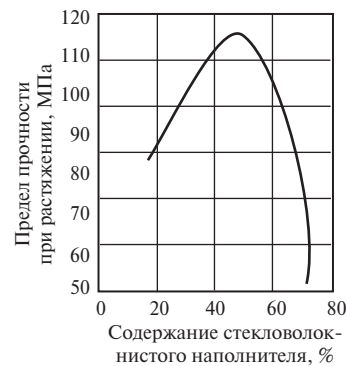


Рис. 5.19. Зависимость предела прочности при растяжении стеклотекстолита, изготовленного из штапельной стеклоткани, от содержания стекловолокнистого наполнителя

необходимое давление и материал нагревается. При достижении заданной температуры создается необходимое давление и выдерживается по времени до отверждения связующего. Затем готовый материал охлаждают в прессе. Время выдержки и удельное давление прессования зависят от температуры прессования.

Для связующих, применяемых при производстве стеклотекстолитов, характерно выделение теплоты при отверждении, в результате чего возможны внутренние перегревы, особенно при изготовлении толстых плит стеклотекстолита, что ведет к существенному снижению характеристик готовых пластиков.

Управление процессом прессования по заданной программе может дать положительные результаты только в том случае, если стадии температурных режимов не имеют температурных колебаний.

Для определения оптимальных температур при прессовании стеклотекстолитов была выявлена степень полимеризации связующего в зависимости от условий прессования (рис. 5.20, табл. 5.7).

При температуре 170 °С в плитах пресса стеклотекстолит СТЭФ (связующее ИФ-2/ЭП) можно прессовать из расчета 10 мин/мм суммарной толщины пакета. Уменьшение времени выдержки до 5 мин/мм не гарантирует достаточной степени отверждения связующего при повышении температуры прессования даже до 180 °С.

Для выяснения возможных перегревов за счет полимеризации связующего при прессовании были исследованы изотермы отверждения лака ИФ-2/ЭП при

Таблица 5.7

**Зависимость степени отверждения связующего ИФ-2/ЭП
в стеклотекстолите от условий прессования**

Номер образца	Условия прессования суммарной толщины пакета (температура, давление, время)	Температура стеклования (метод термомеханического анализа, среднее значение из пяти опытов), °С
1	$t = 160\text{ °С}$, $p = 9\text{ МПа}$, 20 мин/мм	111,6
2	$t = 170\text{ °С}$, $p = 9\text{ МПа}$, 10 мин/мм	106,3
3	$t = 180\text{ °С}$, $p = 9\text{ МПа}$, 5 мин/мм	88,3

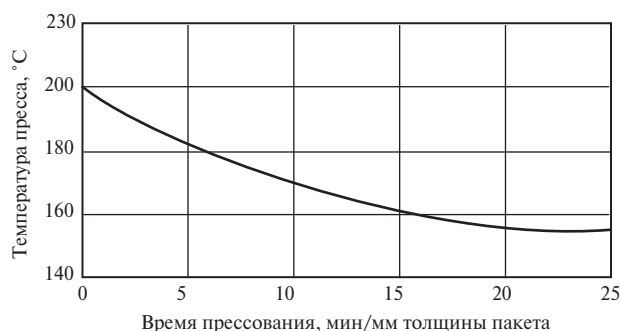


Рис. 5.20. Зависимость температуры пресса от времени прессования стеклотекстолита СТЭФ

Таблица 5.8

**Изотермы отверждения лака ИФ-2/ЭП-ЛЭСТ
(термоаналитическая система METTLER 3000, ячейка DSC 30)**

Соотношение смол (бакелитовая: эпоксидная)	Добавки	Изотерма 180 °С		Изотерма 160 °С		Изотерма 140 °С	
		$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$t_{\text{пика}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
35:65	—	180,1	10,732	160,5	32,612	140,9	91,077
	2-МИ	180,2	10,519	160,5	32,048	140,9	96,657
40:60	—	180,1	20,975	160,5	27,459	140,9	80,280
	2-МИ	180,2	10,975	160,8	13,067	140,9	90,199

температурах 140, 160, 180 °С (табл. 5.8) с различным соотношением смол и введением 2-метилимидазола (2-МИ).

При температуре отверждения 180 °С энергия активации минимальна, чуть превышает 10 Дж/г и практически не зависит от изменения соотношения смол и добавки ускорителя, в то время как при температурах 140 и 160 °С это влияние заметно.

Продолжительность нагревания и охлаждения материала в прессе зависит, главным образом, от толщины материала и количества его в этаже пресса. При этом необходимо учитывать, что в загруженном материалом прессе имеется определенное количество металлических прокладочных листов. Теплота для их нагревания должна поступать от греющих плит пресса через слой пропитанного наполнителя (стеклоткани) от наружных пакетов к внутренним. Измеряя температуру в середине стопы, загруженной в этаж пресса, при нагревании вывели следующую эмпирическую формулу для определения времени нагрева:

$$\tau_n = f \left(\frac{d-4}{0,473} + 8,5e^{-0,11d} + 5n \right),$$

где f — эмпирический коэффициент (0,85—1,1), учитывающий свойства и тип смолы; d — общая толщина материала в стопе, мм; n — число прокладочных стальных листов.

Продолжительность охлаждения можно рассчитать по формуле

$$\tau_0 = \frac{d}{0,7} + 1,5n.$$

Как было указано выше, для связующих, применяемых в производстве слоистых пластиков, характерно выделение тепла при отверждении. При этом возможны внутренний перегрев и разложение материала. На рис. 5.21 показано изменение температуры в процессе прессования пластика. Температура плит пресса (кривая 1) достигает 150 °С в течение 40 мин и далее не изменяется, а температура прессуемого пакета (кривая 2) поднимается до 150 °С за 70 мин и затем повышается до 175 °С за счет выделения тепла при отверждении.

В данном случае максимальная толщина прессуемого стеклотекстолита составляет 100 мм. Оценим температуру перегрева внутри прессуемого пакета. Для определения зависимости температуры отверждения материала от температуры пресса были изготовлены образцы стеклотекстолита толщиной 50 мм на основе эпоксиднофенолоформальдегидного связующего с ускорителем 2-МИ и без ускорителя. Внутри каждого образца равномерно по высоте расположены 1—5 термодатчики для контроля температуры в процессе прессования (рис. 5.22).

Температурный режим задавали с помощью регуляторов нагрева верхней и нижней плит. На рис. 5.23 приведены результаты эксперимента по измерению максимальных температур в середине образца при различных температурах прессования препрега.

Результаты измерений показали, что ускоритель практически не влияет на повышение максимальных температур при прессовании, но время достижения максимальной температуры на образцах с ускорителем меньше. Максимальные превышения температуры внутри образца достигают 7—5 °С при температурах

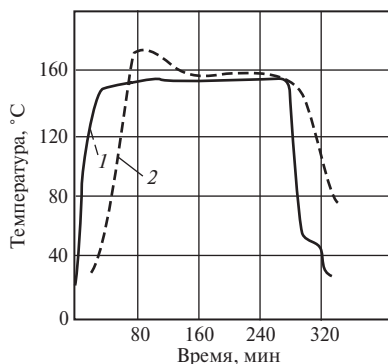


Рис. 5.21. Изменение температуры пресса (1) и материала (2) в процессе прессования

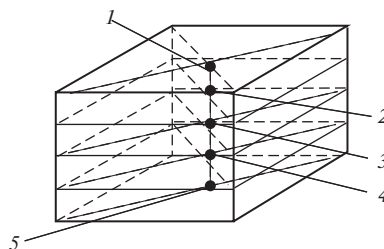


Рис. 5.22. Схема размещения контрольных термодатчиков внутри образца стеклотекстолита: 1—5 — номера термодатчиков

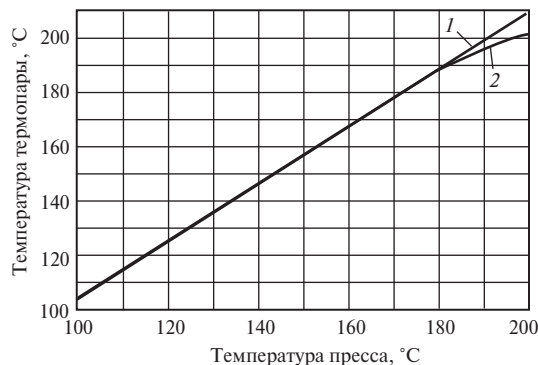


Рис. 5.23. Зависимость температуры отверждения стеклотекстолита (температуры термодатчика) от температуры пресса:

1 — лак без 2-МИ; 2 — лак с 2-МИ

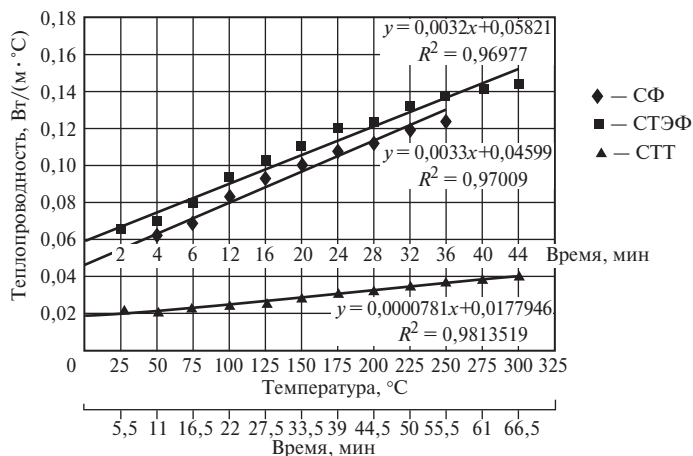


Рис. 5.24. Зависимость теплопроводности препрегов разных марок от температуры

прессования 100, 120, 140, 160 °С и 3—2 °С при температурах прессования 180—200 °С. Фактор перегрева внутренних слоев стеклопластика толщиной до 100 мм при размерах плит 1,0×1,5 м необходимо учитывать и ограничивать температуру перегрева при прессовании. Для расчета оптимальных температур и времени отверждения связующего была исследована зависимость коэффициента теплопроводности препрегов от температуры в процессе их термообработки (рис. 5.24). Для препрегов, пропитанных эпоксиднофенолоформальдегидным связующим, коэффициент теплопроводности λ в процессе отверждения повышается в 4—5 раз. Этот фактор, влияющий на цикл прессования, необходимо учитывать при изготовлении толстых стеклотекстолитов.

Для производства стеклопластиков применяют этажные прессы типа П-799 с паровым обогревом и рабочим давлением 1600 т, прессы типа ДА-7441 с усилием 1250 т, прессы типа ДА-7043 с усилием 2000 т. Эти устройства оснащены механизмами групповой загрузки и выгрузки пакетов. Однако составление пакетов из пропитанной стеклоткани и разборка готового стеклопластика почти целиком осуществляются вручную. На рис. 5.25 представлена гидравлическая схема этажного прессы.

Плиты прессы смыкаются с помощью винтового насоса 7. Для создания рабочего давления используется эксцентриково-плунжерный насос 9. При включении обоих насосов происходит ускоренный холостой ход. После смыкания плит и достижения 2,5 МПа реле давления отключает винтовой насос. В дальнейшем давление повышается с помощью эксцентриково-плунжерного насоса, который отключается электроконтактным манометром 2 при достижении рабочего давления. По истечении времени прессования включается клапан 8, через который сбрасывается давление. Плиты размыкаются при включении электромагнита сливного клапана 1. В корпус этого клапана вмонтирован обратный клапан, отсекающий область высокого давления от винтового насоса. Насосом 6 обеспечивается работа механизмов загрузки и выгрузки. Управление

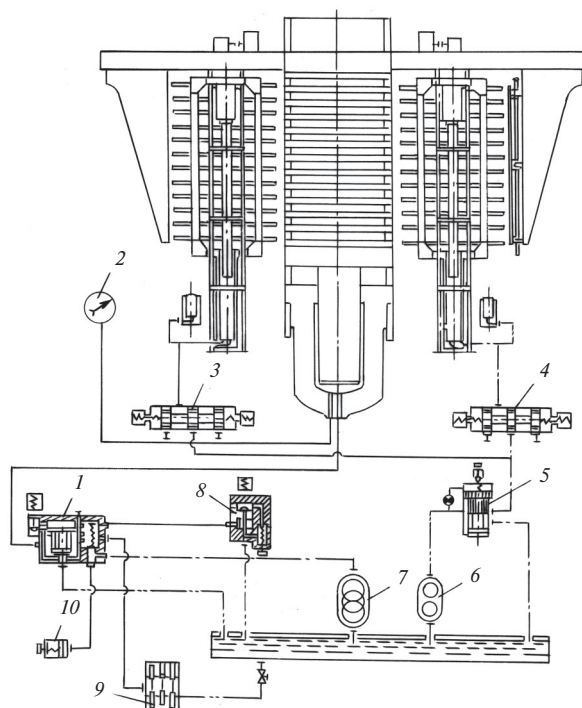


Рис. 5.25. Гидравлическая схема этажного пресса:

1 — сливной клапан; 2 — электроконтактный манометр; 3, 4 — золотники; 5 — предохранительный клапан; 6 — насос; 7 — винтовой насос; 8 — клапан; 9 — эксцентриково-плунжерный насос; 10 — реле давления

осуществляется золотниками 3 и 4. Предохранительный клапан защищает насос от перегрузок.

Для загрузки и выгрузки пакетов пропитанной стеклоткани применяют многоэтажные передвижные этажерки (рис. 5.26).

Прессы фирмы Siempelkamp (ФРГ) снабжены механизмами для сборки и разборки пакетов. На рис. 5.27 показан участок механизированного изготовления слоистых пластиков.

Технологический процесс загрузки и разгрузки пресса следующий. Пресс заполнен пакетами и сомкнут, разгрузочная этажерка находится перед ним. Этажерка загрузки заполнена и подготовлена к загрузке пресса. Загрузочный поддон с подушкой из прокладочной бумаги установлен на линии разборки пакетов, а готовый пакет без прокладочного покровного листа и подушки — в позиции на линии сборки пакетов.

Когда пресс раскрывается, толкатель проходит сквозь этажерку выгрузки у пресса и вытягивает все пакеты из этажей пресса на этажерку, которая перемещается в тупиковую позицию для разборки. Заполненная этажерка переходит

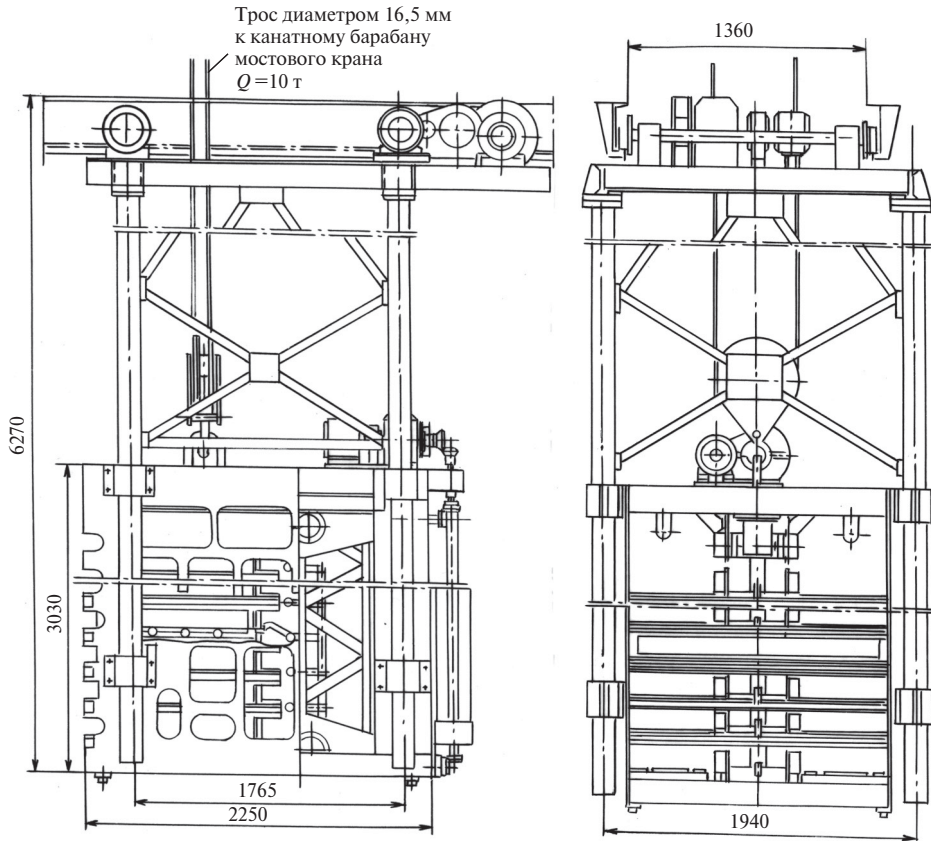


Рис. 5.26. Передвижная этажерка

в позицию перед насосом для его загрузки. Толкатель одним ходом подает все пакеты в пресс и возвращается в исходное положение. Пресс смыкается, начинается программа прессовки и нагрева. Опорожненная этажерка переходит в позицию для сборки пакетов, а заполненная — в позицию выгрузки.

Подъемник на линии выгрузки разгружается поэтапно снизу вверх и передает пакеты на стадию разборки. Тележка с присосами снимает лежащий сверху покровный лист и передает его на станцию сборки, а лежащий сверху прокладочный лист перемещается в позицию очистительной машины и далее также на станцию сборки. Лежащий сверху пластик укладывают вручную на ременной транспортер, по которому он подается к кромкоформирующему устройству, где включением ударных ножниц производится обрезка торцевых кромок. По окончании обрезки кромок пластик поступает на очистительную машину. Затем оператор визуально контролирует каждую его сторону. Пластик проходит через контроль толщины, после чего подается к машине для наложения защитной бумаги на верхнюю сторону и укладывается в коробки. Упакованный пластик

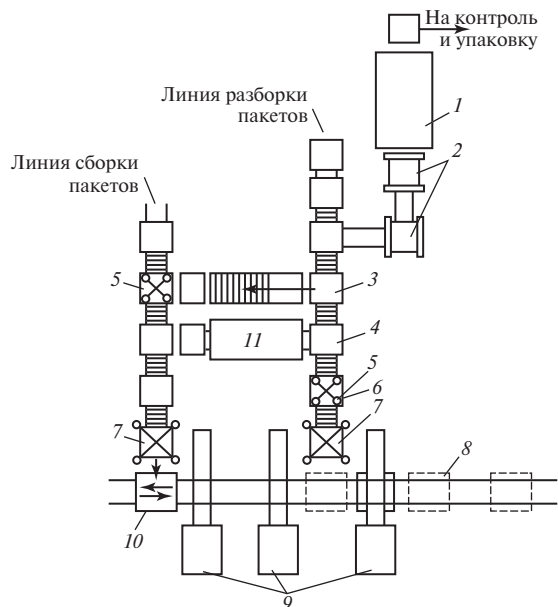


Рис. 5.27. Схема участка механизированного изготовления слоистых пластиков:

1 — очистительная машина; 2 — механизм резки; 3 — покровные листы; 4 — прокладочные листы; 5 — присос; 6 — поддоны с подушкой; 7 — подъемник; 8 — этажерка; 9 — пресс; 10 — этажерка загрузки; 11 — промывочная машина разгрузки

транспортируется на склад готовой продукции. Прокладочные листы после разборки пакетов и очистки направляются на станцию сборки, где тележка с присосами снимает листы и перекладывает их для последующей сборки пакетов.

Обслуживающие установку рабочие вручную укладывают пропитанную стеклоткань на очищенный прокладочный лист. Собранные пакеты покрывают подушкой из бумаги и покровным металлическим листом, а затем транспортируют на подъемник, а оттуда на загрузчик.

В настоящее время наиболее прогрессивным производством листовых стеклопластиков располагает завод ЗАО «Электроизолит», где на базе прессов ДА 7043 создана полуавтоматическая линия для выпуска стеклотекстолита с припрессовой механизацией. Сравнительные характеристики новой линии и пресса марки П 799 приведены в табл. 5.9.

Перед прессованием из листов пропитанной и высушенной стеклоткани (препрега), нарезанной по размерам, соответствующим плитам пресса, собирают навески материала. Масса навески определяется по формуле

$$A = XV,$$

где A — масса навески, г; X — объем заданной навески, см³; V — плотность, г/см³.

Взвешенные навески тщательно упаковывают в пакеты на специальном пакетирующем столе. Пакетом называется стопка листов препрега, состоящая из одной или нескольких навесок. Набор пакета для прессования стеклотексто-

Таблица 5.9

Сравнительная характеристика прессов ДА 7043 и П 799

Характеристика	Тип пресса	
	ДА 7043	П 799
Номинальное усилие пресса, т	2000	1600
Количество плунжеров, шт.	2	2
Размеры нагревательных плит, мм	1650×1100×65	1500×1000×65
Высота рабочего промежутка одного этажа, мм	150	150
Количество этажей	11	11
Температура нагревательных плит, °С	(100÷200) ± 5 °С, регулировка автоматическая по заданной программе	(100÷165) ± 5 °С определяется точностью контролирующего самопишущего прибора
Удельное давление на изделие, МПа	(0,0÷12,0) ± 0,06 МПа, регулировка автоматическая по заданной программе	(0,0÷10,0) ± 0,15 МПа определяется точностью манометра
Теплоноситель	Масло	Пар
Охлаждение плит пресса	Маслом	Водой
Максимальный формат запрессованного материала, мм	1050×1600	950×1450
Максимальная толщина запрессованного материала, мм	40 — текстолит, 50 — стеклотекстолит	30 — текстолит, 50 — стеклотекстолит
Сборка/разборка пакетов	Вручную	Вручную
Загрузка/выгрузка этажерок	С использованием оборудования припрессовки механизации	Вручную
Загрузка/выгрузка пресса	Механизированная	Механизированная с использованием передвижной этажерки
Управление процессом прессования	Автоматическое в соответствии с заданными параметрами режимов прессования	Вручную

лита составляют из тонких и толстых навесок. Количество навесок в одном пакете при изготовлении тонких досок стеклотекстолита может достигать 31 шт.

Отличие сложного пакета от простого заключается в расположении навесок в пакете. В сложном пакете пять более толстых навесок находятся в середине пакета, более тонкие — по краям. Перед загрузкой собранных пакетов в пресс каждую навеску с двух сторон прокладывают листами полированной нержавеющей стали. Листы стали предварительно покрывают слоем смазочного вещества — олеиновой кислоты, компаунда Ц-1, кремнийорганического вазелина и т.п. Смазывание производят для того, чтобы исключить прилипание прессуемого материала к листам. В последнее время вместо смазки применяют различные пленки, выдерживающие температуру прессования, — полиэтилентерефталатные, полипропиленовые, поливинилфторидные — TEDLAR (фирмы Du Pont). На рис. 5.28 представлена схема сборки пакета, заложенного в 1-й этаж пресса.

Прессование уложенных в этажи пресса пакетов из пропитанной стеклоткани производится при температуре плит от 160 до 250 °С в зависимости от прессуемого материала и теплоносителя для разогрева плит. Удельное давление на прессуемый материал составляет $(45 \div 120)10^5$ Па.

На рис. 5.29 представлен график режима прессования стеклотекстолита марки СТЭФ толщиной 10 мм на прессах ДА 7043 и П 799. Существенное сокращение времени прессования отмечено на линии пресса ДА 7043. Применение термомасла в качестве теплоносителя позволяет повысить температуру прессования и сократить время до 10 мин/мм толщины пакета вместо традиционных 20 мин/мм при паровом обогреве.

В табл. 5.10 представлены сравнительные характеристики стеклотекстолистов, изготовленных на эпоксиднофенолоформальдегидном, эпокситрифенольном связующем. Приведенные данные свидетельствуют о том, что основные характеристики стеклотекстолистов соответствуют стандарту только при применении в качестве связующего смесевых композиций.

В табл. 5.11 даны свойства стеклотекстолистов.

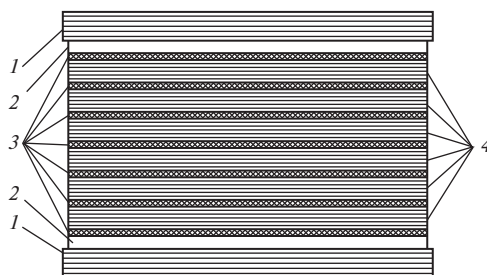


Рис. 5.28. Схема сборки пакета, заложенного в 1-й этаж пресса:

1 — плита пресса; 2 — компенсационная подушка; 3 — прокладочные стальные листы; 4 — навески из препрега

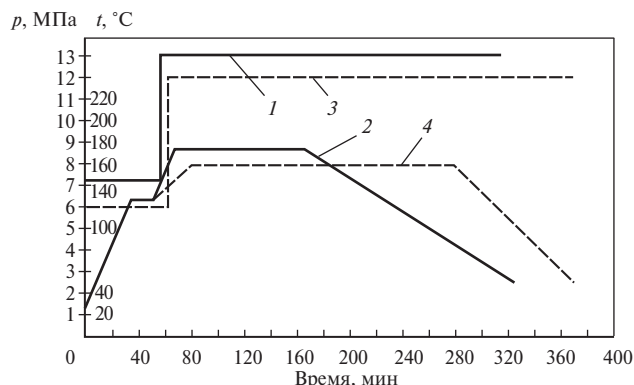


Рис. 5.29. Температурно-временной график прессования стеклотекстолита марки СТЭФ, толщиной 10 мм на прессах ДА 7043 (1, 2) и П 799 (3, 4):

1, 3 — давление; 2, 4 — температура

Таблица 5.10

Свойства стеклотекстолитов разных марок

Физико-механические и электрические характеристики	Марка стеклотекстолита толщиной 2,0 мм					
	СТЭФ (эпоксиднофеноформальдегидное связующее)		СТ-ЭТФ (эпоксиднотрифенольное связующее)		СТ (фенолоформальдегидное связующее)	
	Требования нормативного документа	Результаты испытаний	Требования нормативного документа	Результаты испытаний	Требования нормативного документа	Результаты испытаний
Разрушающее напряжение при статическом изгибе перпендикулярно слоям, МПа, не менее	350	448	В исходном состоянии 350, при 180 °С 140	В исходном состоянии 404, при 180 °С 157	200	179,4
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа, не менее	220	251	220	291	100	79,4
Плотность, кг/м ³	1600—1900	1824	1700—1900	1766	1600—1800	1754
Удельное объемное электрическое сопротивление (после 24 ч/23 °С/93 %), Ом · м, не менее	$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{10}$
Сопротивление изоляции (после 24 ч/23 °С/дистиллированная вода), МОм, не менее	$5 \cdot 10^4$	$8,1 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$8,7 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	Не выдерживает
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц (после 24 ч/23 °С/дистиллированная вода), не более	0,04	0,021	0,04	0,016	0,04	> 0,04

Таблица 5.11

Основные характеристики в соответствии с отечественными и зарубежными стандартами

Показатель	Стеклотекстолит на связующем								
	фенольном (рабочая температура до 130 °С)			эпоксидном (рабочая температура до 155 °С)			кремнийорганическом (рабочая температура до 180 °С)		
	ГОСТ на марку СТ	DIN Hgw 2072	NEMA G-3	ГОСТ на марку СТЭФ	DIN Hgw 2072,4	NEMA G-11 MIL GEB	ГОСТ на марку СТК	DIN Hgw 2572	NEMA G-7 MIL GSG
Предел прочности при статическом изгибе (по утку), МПа, не менее	100 (95)	200	140	240 (300)	350	245	100	125	91
Предел прочности при растяжении (по утку), МПа, не менее	(750) 70	100	140**	(200) 220	220	245**	90	90	130**
Удельная ударная вязкость (без надреза), МПа, не менее	45	50	30 (по Изоду)	150 (210)	100	30 (по Изоду)	—	40	30 (по Изоду)
Сопротивление раскалыванию, МПа, не менее	130	200	386**	250— 275	300	726**	80	100	296*
Водопоглощение (толщина листов 1,5—1,6 мм), %, не более	6,5 (3,5)	3	2,7	0,8	0,4	0,25	2,0	0,7	0,55
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом, не менее:									
в исходном состоянии	1 · 10 ¹¹	—	—	1 · 10 ¹³	—	—	—	—	—
после выдержки в камере влажности	1 · 10 ¹¹	1 · 10 ¹¹	—	1 · 10 ¹²	1 · 10 ¹²	—	—	1 · 10 ¹²	—

Показатель	Стеклотекстолит на связующем							
	фенольном		(рабочая температура до 130 °С)		эпоксидном		(рабочая температура до 155 °С)	
	ГОСТ на марку СТ	DIN Hgw 2072	NEMA G-3	ГОСТ на марку СТЭФ	DIN Hgw 2072,4	NEMA G-11 MIL GEB	ГОСТ на марку СТК	DIN Hgw 2572
Тангенс угла диэлектрических потерь, не более: при частоте 50 Гц: в исходном состоянии после выдержки в камере влажности при частоте 10 ⁶ Гц: в исходном состоянии после выдержки в камере влажности	—	—	0,03	—	—	—	—	—
	—	0,1	—	—	0,05	—	—	0,05
	—	—	—	—	—	0,025	—	—
	—	0,025	—	—	0,025	0,035	—	0,005
Диэлектрическая проницаемость	—	5,0	—	—	5,0	5,2	—	5,0
Пробивное напряжение (параллельно слоям), кВ, не менее	10 (12)	20*	—	30	40*	45	10 (12)	—25*
Электрическая прочность (перпендикулярно слоям), кВ/мм, не менее	12 (9)	25*	28*	30	40*	28**, **	10 (12)	20
Дугостойкость, с	—	—	—	—	—	—	—	—

* Показатели, полученные по несопоставимым методикам.

** Показатели, приведенные в стандартных документах в виде справочных данных.

NEMA G-7
MIL GSG

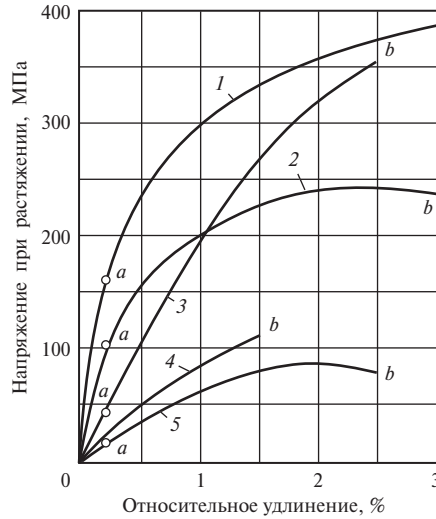


Рис. 5.30. Зависимость относительного удлинения от напряжения при растяжении:

1 — сталь; 2 — дюралюминий; 3 — стеклотекстолит СТЭФ; 4 — гетинакс; 5 — текстолит; а—б — участки растяжения

Свойства стеклотекстолита, а также изменение механических и электрофизических характеристик под воздействием эксплуатационных факторов определяют области его использования. Стеклотекстолиты являются анизотропными материалами, их свойства неодинаковы в разных направлениях. В отличие от таких широко применяемых конструкционных материалов, как металлы, стеклопластики оказываются более чувствительными к времени приложения внешних механических усилий, воздействию влажности и температуры окружающей среды (рис. 5.30).

Если учесть, что при применении любых материалов в высоконагруженных конструкциях используется предел прочности только в пределах пропорциональности, то у стеклотекстолитов от предела пропорциональности можно использовать около 30—40 %, а с учетом снижения механических свойств от температуры всего 4—12 %, в то время как у металлов 20—25 % их прочности.

Слоистый пластик в разрезе представляет собой структуру чередующихся слоев связующего и наполнителя с разными модулями упругости. Поэтому приложенное усилие будет вызывать в этих сечениях обратно пропорциональную модулям упругости составляющую. Общее напряжение $\sigma_{\text{общ}}$, которое выдержит слоистый пластик, можно рассчитать по уравнению:

$$\sigma_{\text{общ}} \approx \frac{\sigma_1(E_1 W_1 \gamma_2 + E_2 W_2 \gamma_1)}{E_1(W_1 \gamma_2 + W_2 \gamma_1)},$$

где σ_1 — предел прочности связующего; E_1 — модуль упругости связующего; γ_1 — плотность связующего; W_1 — содержание связующего, % масс.; E_2 —

модуль упругости наполнителя; γ_2 — плотность наполнителя; W_2 — содержание наполнителя, % масс.

Для стеклотекстолита, пропитанного фенолоформальдегидным лаком: $\sigma_1 = 40$ МПа; $E_1 = 4000$ МПа; $\gamma_1 = 1260$ кг/м³; $W_1 = 35$ %; $E_2 = 70 \cdot 10^3$ МПа (модуль упругости стекловолокна); $\gamma_2 = 2600$ кг/м³; $W_2 = 65$ %; $E_2 = 35$ %. Значение $\sigma_{\text{общ}}$ составило 135 МПа.

Если для стеклотекстолита применить связующее, не выделяющее при отверждении воду (например, эпоксидную смолу), то теоретическая прочность стеклотекстолита составит 350 МПа, что близко к получаемой прочности стеклотекстолита типа СТЭФ.

Механические свойства стеклотекстолита зависят от его толщины. Так, с увеличением толщины возрастают удельная ударная вязкость, предел прочности при растяжении и изгибе. Толщина пластика существенно влияет на его водопоглощаемость. Основное количество влаги впитывается через торцы стеклопластика. Водопоглощаемость слоистых пластиков Ψ определяют по формуле

$$\Psi = \frac{2K_1}{h\gamma} + \frac{4K_2}{a\gamma},$$

где a — ширина образца; h — толщина образца; γ — плотность слоистого пластика; K_1 — коэффициент, учитывающий водопоглощение с поверхности образца; K_2 — то же с торца образца.

В этом уравнении первое слагаемое отражает водопоглощаемость через две поверхности образца, второе — через четыре торца.

Поскольку впитывание влаги с поверхности очень мало, уравнение можно упростить:

$$\Psi = \frac{4K_2}{a\gamma}.$$

У слоистых пластиков в большей степени, чем у металлов, наблюдается зависимость механической прочности от времени приложения механической нагрузки (рис. 5.31).

На изменение механических характеристик существенно влияет повышение температуры (рис. 5.32). При этом снижение прочности слоистых пластиков зависит как от типа связующего, так и от наполнителя.

На рис. 5.33 приведены кривые зависимости стрелы прогиба (деформации) слоистых пластиков от температуры. Если сравнить кривые 4 и 7, характеризующие свойства стеклотекстолитов СТЭФ и СТ-ЭТФ, то будет видно, что их жесткость определяется связующим. В первом случае связующим являются смола ЭД-16 и фенолоформальдегидная смола, во втором — смола ЭТФ и ани-

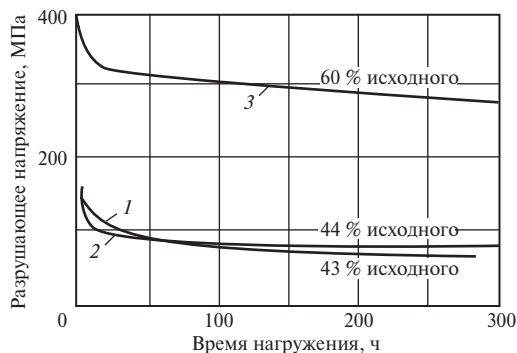


Рис. 5.31. Зависимость разрушающих напряжений при изгибе слоистых пластиков от времени приложения механического напряжения:

1 — гетинакс; 2 — стеклотекстолит СТ; 3 — стеклотекстолит СТЭФ

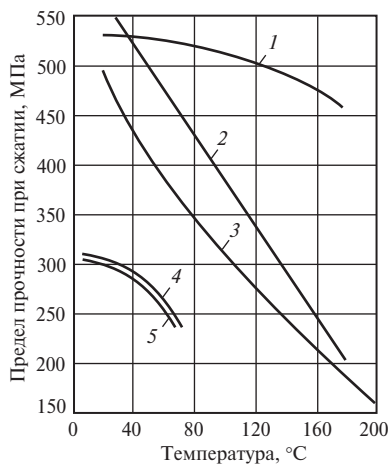


Рис. 5.32. Зависимость предела прочности слоистых пластиков при сжатии перпендикулярно слоям от температуры:

1 — стеклотекстолит СТ-ЭТФ; 2 — стеклотекстолит СТЭФ; 3 — стеклотекстолит СТ; 4 — гетинакс I; 5 — текстолит А

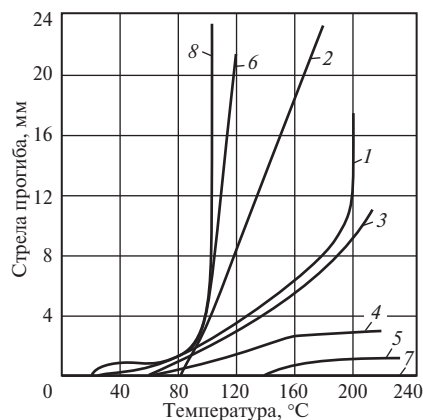


Рис. 5.33. Зависимость стрелы прогиба слоистых пластиков от температуры:

1 — гетинакс I; 2 — гетинакс III; 3 — стеклотекстолит СТК; 4 — стеклотекстолит СТЭФ; 5 — стеклотекстолит СТ; 6 — стеклотекстолит СТВЭ; 7 — стеклотекстолит СТ-ЭТФ; 8 — стеклотекстолит ЛТ

линофенолоформальдегидная смола 211. В обоих случаях влияние на жесткость оказала степень сшивки смолы, во втором случае — более высокое удельное число сшивок вследствие большого количества эпоксидных групп в смоле и реакционных групп в анилинофенолоформальдегидной смоле типа 211. В результате этого жесткость стеклотекстолита СТ-ЭТФ при температуре оказалась значительно выше, напряжение изгиба составило 2,5 МПа.

Электрическая прочность слоистых пластиков зависит от продолжительности подачи электрического напряжения (рис. 5.34). После 10^3 ч подачи напряжения электрическая прочность всех испытанных слоистых пластиков независимо от их кратковременной электрической прочности составляла 2—3 МВ/м.

На рис. 5.35 приведены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) при частоте 50 Гц от температуры испытаний, на рис. 5.36 — зависимость удельного объемного сопротивления слоистых пластиков от температуры. Подобно тому, как снижается жесткость слоистых пластиков по мере увеличения температуры, ухудшается их электрическая прочность. Эти характеристики тем выше, чем больше нагревостойкость связующего.

Одной из важных задач при изготовлении стеклотекстолитов и выборе технологического оборудования является утилизация ПВС, образующейся в процессе пропитки. Объем ПВС при скорости пропитки более 10 м/мин может

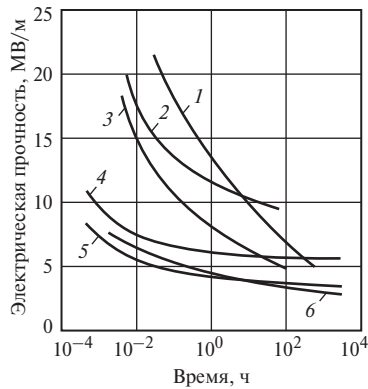


Рис. 5.34. Зависимость электрической прочности слоистых пластиков перпендикулярно слоям стеклоткани от времени подачи электрического напряжения (частота тока 50 Гц):

1 — стеклотекстолит СТЭФ при 20 °С; 2 — то же при 100 °С; 3 — гетинакс I при 20 °С; 4 — то же при 100 °С; 5 — стеклотекстолит СТ при 20 °С; 6 — то же при 100 °С

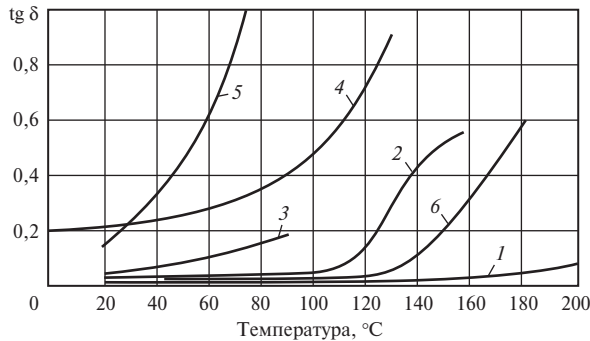


Рис. 5.35. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (при 50 Гц) от температуры испытаний:

1 — стеклопластик СТК; 2 — стеклотекстолит СТЭФ; 3 — гетинакс V; 4 — стеклотекстолит СТ; 5 — гетинакс I; 6 — стеклотекстолит СТ-ЭТФ

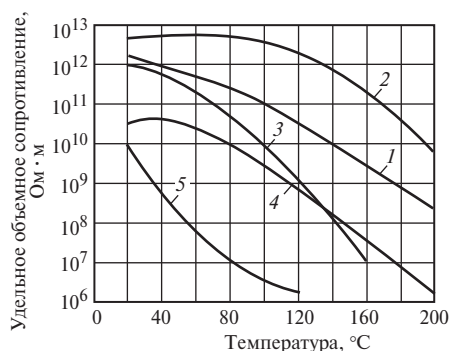


Рис. 5.36. Зависимость удельного объемного сопротивления слоистых пластиков от температуры:

1 — стеклотекстолит СТ-ЭТФ; 2 — стеклотекстолит СТК; 3 — стеклотекстолит СТЭФ; 4 — стеклотекстолит СТ; 5 — гетинакс V

Таблица 5.12

Параметры установки дожига

Параметр	Значение
Количество ПВС на четыре пропиточные машины, м ³ /ч	0—28 000
Средняя температура ПВС, °C	120
Расход газа при нормальных условиях на одну машину, м ³ /ч	15
Мощность теплообменника, кВт	1200

достигать 6—7 тыс. м³/ч от одной машины. В качестве теплоносителя для нагрева воздуха сушильных камер пропиточной машины и плит пресса использовали насыщенный водяной пар температурой 140—160 °C или воду, перегретую до температуры 204 °C. Однако при изготовлении новых типов стеклотекстолитов необходимы теплоносители более высоких температур.

Для решения проблемы сжигания ПВС и использования вторичного тепла при изготовлении стеклотекстолитов на ЗАО «Электроизолит» был создан единый комплекс, включающий в себя линию для пропитки рулонных тканей ЛЭСТ-1200, гидравлические прессы и установки термического дожига (ТДУ). На рис. 5.37 представлена мнемосхема термоджигающей установки.

При работе ТДУ применяются устройства, позволяющие использовать тепло отходящих очищенных от примесей газов как для подогрева ПВС, направляемой на сжигание, так и для нагрева воздуха, поступающего в сушильные камеры пропиточных машин. В настоящее время на ЗАО «Электроизолит» применяют ТДУ ENVITEAM (Словакия), параметры которой приведены в табл. 5.12.

Результаты использования установки показали, что расход газа на 1 т готового стеклопластика снизился в 2,8 раза по сравнению с традиционной технологией. Получаемое таким образом тепло позволило обогревать термомасло, которое использовали как теплоноситель для плит прессов при изготовлении стеклотекстолитов и сушильных камер пропиточной машины.

Недостатком насыщенного пара и перегретой воды как теплоносителей является повышение их температуры, происходящее при значительно большем

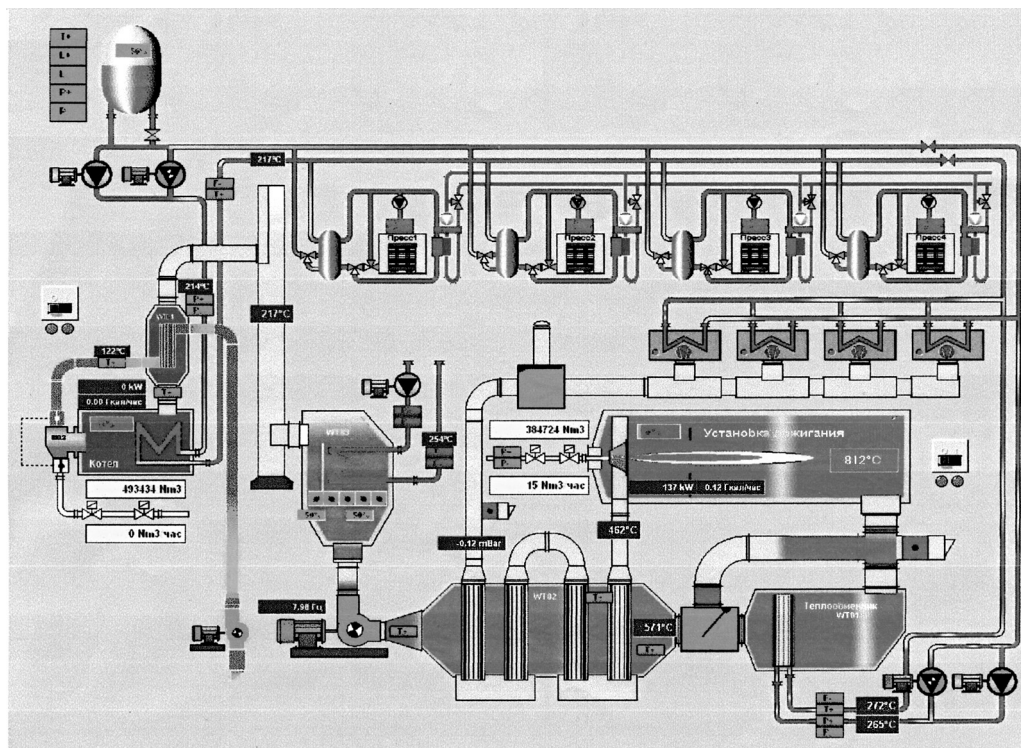


Рис. 5.37. Мнемосхема установки термического дожига

повышении давления. Это влечет за собой увеличение капитальных и эксплуатационных затрат, необходимость строительства котельных (теплоцентралей с установкой котлов давлением 3—4 МПа), усложнение всего энергохозяйства. Однако даже в этом случае температура может оказаться недостаточно высокой для производства электроизоляционных материалов. Поэтому при производстве некоторых марок стеклотекстолитов предусматривается дополнительная тепловая обработка материала в автоклавах с электрообогревом при температуре 220 °С в течение 10—24 ч, что приводит к дополнительным затратам энергии.

Вместе с тем, существует реальная возможность интенсификации процесса изготовления стеклопластиков за счет применения высокотемпературных теплоносителей на основе минерального масла с добавлением ароматических углеводов. Применение высокотемпературного теплоносителя дает возможность повысить температуру нагрева до 250—300 °С, отказаться от дополнительной тепловой обработки материалов, значительно сократить время производства слоистых высокоэффективных электроизоляционных пластиков.

Из существующих высокоэффективных органических теплоносителей (ВОТ) наиболее широко в производстве слоистых пластиков применяют арома-

тизированное масло АМТ-300Т — смесь нефтяных и ароматических углеводородов. В табл. 5.13 и 5.14 приведены данные о теплофизических свойствах этого теплоносителя и пределах рабочих температур нагрева плит пресса.

Благодаря большому количеству ароматических углеводородов теплоноситель АМТ-300Т обладает лучшими, по сравнению с минеральным маслом, теплофизическими свойствами, незначительно токсичен, имеет низкую стоимость и не оказывает коррозионного воздействия на конструкционные материалы (кроме меди и ее сплавов).

Для определения производительности оборудования на участке изготовления стеклопластиков при использовании высокотемпературного теплоносителя необходимо знать:

- среднюю массовую характеристику навесок и пакетов прессуемых материалов;
- время цикла прессования;
- время выполнения операций по обслуживанию оборудования (вспомогательное время);
- коэффициент, учитывающий отходы, связанные с получением готового стеклотекстолита;
- коэффициент загрузки оборудования по времени;

Таблица 5.13

Химические свойства масла АМТ-300Т

Показатель	Единица измерения	Значение показателя
Плотность	кг/м ³	959
Вязкость×10 ⁻⁶	м ² /с	6,3
Температура вспышки в закрытом тигле	°С	170
Рекомендуемая температура нагрева	°С	300
Минимальная температура самовоспламенения	°С	325
Температура застывания	°С	–30

Таблица 5.14

Теплофизические свойства масла АМТ-300Т

Температура, °С	Плотность, кг/м ³	Теплоемкость, кДж/(кг·°С)	Теплопроводность, кДж/(м·°С)	Вязкость 10 ⁻⁶ , м ² /с	Критерий Прандтля
150	883,4	2,0452	0,3893	1,4723	25,41
200	849,0	2,2123	0,3726	1,0895	19,66
250	814,6	2,3801	0,3558	0,7067	13,91
260	807,8	2,4132	0,3516	0,6302	12,77
270	801,0	2,4505	0,3475	0,5556	11,63
280	794,2	2,4785	0,3433	0,4771	10,49
300	780,6	2,5422	0,3349	0,3240	8,21

- эффективный фонд времени эксплуатации оборудования;
- годовую программу прироста выпуска продукции.

С учетом характеристики используемых стеклотканей, пропитанных соответствующими лаками, технологии набора навесок и пакетов для прессования в табл. 5.15 приведены расчетные массовые характеристики навесок и пакетов для прессования различных по толщине досок стеклотекстолита, в табл. 5.16 — данные о средней массе пакетов и стеклоткани, используемых при изготовлении стеклотекстолита разной толщины.

При использовании высокотемпературного носителя АМТ-300Т вполне реально «выпечка» стеклотекстолита при температуре 250 °С. Приблизительное

Таблица 5.15

Расчетная массовая характеристика материалов в навесках и пакетах для изготовления стеклотекстолита

Материал	Средняя масса, кг	Средняя масса навесок, кг, при толщине стеклотекстолита, мм					Средняя масса материала в пакетах, кг, при толщине стеклотекстолита, мм				
		0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Стальной лист	17,67	—	—	—	—	—	369,6	299,2	246,4	211,2	158,4
Бумага	0,13	—	—	—	—	—	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Стекло- ткань:											
СТКМ	0,285	1,4	2,8	4,3	5,6	8,6	28	44,8	55,9	61,6	77,4
СТЭФР	0,299	1,2	2,4	3,6	4,8	7,2	24	38,4	46,8	52,8	64,8
СТЭФР	0,306	0,9	1,8	3,1	4,0	6,1	18	28,8	40,3	44,0	54,9
СТЭФР	0,456	0,9	2,3	3,2	4,6	6,8	18	36,8	41,6	50,6	61,2
СТ-ЭТФ	0,278	1,4	2,8	4,2	5,6	8,3	28	44,8	54,6	61,6	74,7
СТ-ЭТФ	0,356	1,4	2,9	4,3	5,7	8,5	28	46,4	55,9	62,7	76,5
СТ-ЭТФ	0,371	1,1	2,2	3,7	4,8	7,4	22	35,2	48,1	52,8	66,6

Таблица 5.16

Средняя массовая характеристика пакетов для изготовления стеклотекстолита

Материал	Масса пакета и материала, кг, при толщине стеклотекстолита, мм*				
	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
СТКМ	$\frac{401,4}{28,0}$	$\frac{374,8}{44,8}$	$\frac{306,1}{55,9}$	$\frac{276,6}{61,6}$	$\frac{239,6}{77,4}$
СТЭФ-Р	$\frac{394,4}{21,0}$	$\frac{399,8}{36,8}$	$\frac{293,1}{42,9}$	$\frac{264,1}{49,1}$	$\frac{221,3}{60,3}$
СТ-ЭТФ	$\frac{399,4}{26,0}$	$\frac{345,1}{42,1}$	$\frac{303,1}{52,9}$	$\frac{274,0}{59,0}$	$\frac{234,8}{72,6}$
	Средняя масса пакета				
Все марки	$\frac{397,4}{24,0}$	$\frac{342,3}{39,3}$	$\frac{299,2}{49,0}$	$\frac{270,2}{55,2}$	$\frac{230,2}{68,0}$

* В числителе приведена средняя масса пакета, в знаменателе — средняя масса материала.

время нагрева плит пресса и прессуемого материала может быть определено по методу тепловой диаграммы:

$$\tau = \frac{c_{\text{ср}}(t_{\text{к}} - t_{\text{н}})SP}{k \frac{q_{\text{н}} - q_{\text{к}}}{2,31 \frac{q_{\text{н}}}{q_{\text{к}}}}},$$

где $c_{\text{ср}}$ — средняя теплоемкость материалов, кДж/(кг · °C); $t_{\text{к}}$, $t_{\text{н}}$ — средняя начальная и конечная температура материалов, °C; S — сечение (толщина) нагреваемого материала, м²; P — плотность материала, кг/м³; $q_{\text{н}}$, $q_{\text{к}}$ — тепловые потоки в начале и в конце интервала времени нагрева материала; k — коэффициент, учитывающий форму нагреваемого материала ($k = 1$).

Значение теплового потока может быть определено в зависимости от термического сопротивления нагреваемых материалов:

$$q = \frac{\Delta t}{\sum_{i=1}^i \frac{S_i}{\lambda_i}},$$

где Δt — температурный перепад между наружной и внутренней поверхностями нагреваемого i -го слоя материала, °C; S_i — толщина i -го слоя материала, м; λ_i — теплопроводность, кДж/(м · °C).

Время нагрева стальных плит ($S = 35$ мм) от 20 до 260 °C и пакета ($S = 22,5$ мм) от 20 до 259 °C в середине пакета составляет:

$$\tau = \frac{0,122 \cdot (260 - 20) \cdot 0,0325 \cdot 7800}{1,0 \cdot \frac{382,3 - 14,2}{2,31 \lg \frac{382,3}{14,2}}} \cong 0,1 \text{ ч} = 6 \text{ мин.}$$

Время нагрева материала:

$$\tau = \frac{0,4 \cdot (250 - 20) \cdot 0,0225 \cdot 1700}{1,0 \cdot \frac{(5,3 - 0,24) \cdot 10^3}{2,31 \lg \frac{5,3 \cdot 10^3}{2,4 \cdot 10^3}}} \cong 2,1 \text{ ч} = 125 \text{ мин.}$$

Анализ существующих регламентов изготовления стеклотекстолитов показывает, что при использовании высокотемпературного носителя необходимо предусмотреть:

- увеличение температуры до 50—100 °C в течение 20—30 мин при давлении на пакет 0,05 МПа;
- выдержку при данной температуре в течение 25—30 мин;

- повышение температуры до 150—160 °С в течение 20—30 мин при давлении на пакет 0,05—0,08 МПа;
- выдержку при данных условиях в течение 20—30 мин;
- увеличение температуры до 250—260 °С в течение 20—30 мин при давлении на пакет 0,05—0,08 МПа;
- выдержку при данных условиях в течение 20 мин на 1 мм толщины пакета (например, при $S = 45$ мм $\tau = 45 \cdot 20 = 900$ мин = 15 ч);
- охлаждение прессуемого материала под давлением 0,05—0,08 МПа до 50—40 °С в течение 2—3 ч.

Таким образом, ориентировочное время выхода на режим выпечки должно составлять приблизительно 2,5 ч, при использовании ВОР время нагрева материала до расчетной температуры — примерно 2 ч.

Можно определить:

- часовую производительность пресса

$$P_{\text{ч}} = \frac{60ngk_{\text{исп}}k_{\text{заг}}}{\tau_{\text{ц}} + \tau_{\text{всп}}};$$

- годовую производительность пресса

$$P_{\text{г}} = P_{\text{ч}}Tn_{\text{см}}n_{\text{рд}},$$

где n — количество рабочих промежутков пресса, ед.; g — средняя масса стеклотекстолита в пакете, кг; $k_{\text{исп}}$ — коэффициент использования материала, учитывающий отходы, связанные с вытеканием смолы и обрезкой (0,97); $k_{\text{заг}}$ — коэффициент, учитывающий загрузку материала во времени (0,8); $\tau_{\text{ц}}$ — продолжительность цикла «подъем температуры — выпечка — охлаждение», мин; $\tau_{\text{всп}}$ — продолжительность выполнения вспомогательных операций, связанных с обслуживанием оборудования (60 мин); $P_{\text{ч}}$ — часовая производительность пресса, кг/ч; T — продолжительность рабочей смены, ч; $n_{\text{см}}$ — количество смен в сутки, ед.; $n_{\text{рд}}$ — количество рабочих дней в году.

Из приведенных формул видно, что производительность зависит, при прочих равных условиях, от количества рабочих промежутков, т.е. от количества одновременно обрабатываемых пакетов. Анализ результатов расчетов (табл. 5.17) показывает, что при осуществлении нагрева с использованием ВОР максимальный часовой расход составит 1,74 тыс. МДж/ч. Вместе с тем, в момент выдержки материала расход тепла должен компенсировать только потери тепла плит и обрабатываемых материалов в окружающую среду и, следовательно, не превышать 0,2 тыс. МДж/ч.

При увеличении толщины прессуемых листов текстолита общий расход тепла уменьшается, главным образом за счет изменения массы стальных прокладочных листов. Цикл прессования стеклотекстолита разбит на пять участков

Таблица 5.17

**Тепловой баланс изготовления стеклотекстолита с использованием
высокоэффективных органических теплоносителей**

Статья баланса	Расход тепла, тыс. МДж/ч, при толщине стеклотекстолита, мм				
	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Нагрев:					
плит	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04
стальных листов	0,41	0,33	0,28	0,24	0,17
материала	0,09	0,15	0,19	0,21	0,26
Итого	1,54	1,52	1,51	1,49	1,47
Потери в окружающую среду	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Всего	1,74	1,72	1,71	1,69	1,67

Таблица 5.18

Расход теплоты на изготовление стеклотекстолита

Показатель	Размер стеклотекстолита, мм				
	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Расход тепла, тыс. МДж/цикл	5,85	5,82	5,79	5,77	5,75
Удельный расход тепла, тыс. кДж/цикл	24,28	15,07	11,81	10,43	8,46

нагрева и выдержки. Следовательно, расход тепла за весь цикл прессования может быть определен следующим образом:

$$Q_{\text{ц}} = Q_{\text{н}}(\tau_{\text{н}} - \tau_{\text{в.п}}) + Q_{\text{о}}(\tau_{\text{в}} + \tau_{\text{в.п}}),$$

где $Q_{\text{н}}$, $Q_{\text{о}}$ — расход тепла соответственно при нагреве и выдержке, тыс. МДж/ч; $\tau_{\text{н}}$, $\tau_{\text{в.п}}$, $\tau_{\text{в}}$ — время нагрева (2,5 ч) и выдержки при достижении температуры ($2 \cdot 0,5$ ч), времени прессования (20 мин на 1 мм толщины пакета), выдержки во время пуска ($2 \cdot 0,5$ ч) и выдержки (20 мин на 1 мм толщины пакета).

Затраты тепла на цикл производства стеклотекстолита при использовании ВОТ составят:

$$Q_{\text{ц}} = 1,74 (2,5 - 1) + 0,2 (15 + 1) = 5,81 \text{ тыс. МДж/цикл.}$$

Удельный расход теплоты равен:

$$q = Q_{\text{ц}} / \Pi_{\text{ц}} = 5,81 \cdot 1000 / (24 \cdot 10) = 24,28 \text{ тыс. кДж/кг.}$$

Для остальных типоразмеров листов стеклотекстолита данные приведены в табл. 5.18. Энергетическая эффективность изготовления стеклотекстолитов возрастает при увеличении толщины прессуемых листов стеклотекстолита, т.е. при уменьшении количества балласта — стальных прокладочных листов. Расход тепла за цикл уменьшается в 3—4 раза по сравнению с традиционной технологией, при этом расход газа снижается в 2,8 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Технология** текстильного стекловолокна / В.К. Разумовский, Н.Е. Разумовская, Э.И. Бадалова, С.В. Кондратенкова. М.: Химия, 1966.
2. **Циркин М.З., Кострицкий С.Н.** Стеклопластики в электромашиностроении. Л.: Энергоатомиздат, 1986.
3. **Производство**, свойства и применение электроизоляционных целлюлозных бумаг и картонов / К.В. Брейтвейт, Ю.В. Корицкий, Р.В. Кулакова, С.Л. Соколова. М.: Энергия, 1970.
4. **Корицкий Ю.В.** Электротехнические материалы. М.: Энергия, 1976.
5. **Справочник** по электротехническим материалам. Т. 2 / под ред. Ю.В. Корицкого и др. М.: Энергоатомиздат, 1987.
6. **Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М.** Электротехнические материалы. Л.: Энергоатомиздат, 1985.
7. **Шалун Г.Б., Сурженко Е.М.** Слоистые пластики. Л.: Химия, 1978.
8. **Гуль В.Е., Дьяконова В.П.** Физико-химические основы производства полимерных пленок. М.: Высшая школа, 1978.
9. **Справочник** по электротехническим материалам. Т. 1, 2 / под ред. Ю.В. Корицкого и др. М.: Энергия, 1974.
10. **Пак В.М., Трубачев С.Г.** Новые материалы и системы изоляции высоковольтных электрических машин. М.: Энергоатомиздат, 2007.
11. **Перепелкин К.Е.** Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2009.
12. **Лейзерзон М.С.** Синтетическая слюда. Л.: Госэнергоиздат, 1962.
13. **Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.** Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979.
14. **Электроизоляционные** бумаги на основе синтетических волокон. М.: Информэлектро, 1979.
15. **Справочник** по пластическим массам. Т. 2 / под ред. В.М. Катаева и др. М.: Химия, 1975.
16. **Innovative Paper Technologies, LLC.** Каталог компании.
17. **Система** изоляции классов нагревостойкости F, H и C на основе новых материалов для электрических машин с тяжелыми условиями эксплуатации: Обзорная информация. М.: Информэлектро, 1975.
18. **Оудиан Дж.** Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
19. **Майофис И.М.** Химия диэлектриков. М.: Химия, 1981.
20. **Евтушенко Ю.М.** Химия диэлектриков. М.: Издательский дом МЭИ, 2009.
21. **Тагер А.А.** Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968.
22. **Справочник** по электроизоляционным материалам. Т. 1 / под ред. Ю.В. Корицкого и др. М.: Энергоатомиздат, 1986.
23. **Электрические** свойства полимеров / под ред. Б.И. Сажина. М.: Химия, 1977.
24. **Бюллер К.-У.** Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
25. **Пакен А.М.** Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.
26. **Кноп А., Шейб В.** Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
27. **Хананашвили Л.М., Андрианов К.А.** Технология элементоорганических соединений. М.: Химия, 1983.
28. **Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г.** Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989.
29. **Охрименко И.С., Верхоланцев В.В.** Химия и технология пленкообразующих веществ. Л.: Химия, 1978.
30. **Шампетье Ш., Рабатэ Г.** Химия лаков, красок и пигментов. Т. 1. М.: Госхимиздат, 1960.
31. **Браун Д., Шердон Г., Керн В.** Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976.
32. **Ориентированные** профильные стеклопластики: Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1981.

33. **Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А.** Практикум по синтетическим полимерам для лаков. М.: Высшая школа, 1965.
34. **Соколов Л.Б.** Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
35. **Серенсон У., Кемпбел Т.** Препаративные методы химии полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
36. **Астахин В.В., Трезвов В.В., Суханова И.В.** Электроизоляционные лаки. М.: Химия, 1981.
37. **Бобылев О.В., Кудрявцев В.В., Левин Б.И.** Производство электроизоляционных материалов. М.: Высшая школа, 1971.
38. **Новое** поколение пропиточных компаундов / К.С. Сидоренко, Ю.М. Евтушенко, А.П. Биржин, В.К. Комарова // *Электротехника*. 2002. № 4.
39. **Пропиточные** составы / Ю.М. Евтушенко, А.П. Биржин, В.К. Комарова, К.С. Сидоренко // *Электрика*. 2002. № 8.
40. **Новое** поколение лаков для эмалирования проводов / А.П. Биржин, Ю.М. Евтушенко, В.В. Иванов и др. // *Кабели и провода*. 2005. № 6.
41. **Комаров И.Г.** Электроизоляционные покрывные эмали для производства и ремонта электрооборудования // *Электрика*. 2002. № 9.
42. **Пат. РФ № 2294345.** Электроизоляционный пропиточный компаунд и способ его получения / К.С. Сидоренко, Ю.М. Евтушенко, В.К. Комарова и др. // *БИ*. 2005. № 5.
43. **Пат. РФ № 2320039.** Связующее на основе синтетических смол для стеклотекстолита электротехнического назначения / Ю.М. Евтушенко, А.П. Биржин, В.В. Иванов и др. // *БИ*. 2008. № 8.
44. **Пат. РФ № 2320040.** Электроизоляционный пропиточный лак / Ю.М. Евтушенко, А.П. Биржин, В.В. Иванов и др. // *БИ*. 2008. № 8.
45. **Пат. РФ № 2342723.** Электроизоляционная эмаль / И.Г. Комаров, А.П. Биржин, В.В. Иванов и др. // *БИ*. 2008. № 36.
46. **Пат. РФ № 2276818.** Электроизоляционный лак для эмалирования проводов / Ю.М. Евтушенко, А.П. Биржин, В.В. Иванов и др. // *БИ*. 2006. № 14.
47. **Пат. РФ № 2291885.** Электроизоляционный материал / В.К. Комарова, Э.К. Доброва, К.С. Сидоренко и др. // *БИ*. 2006. № 2.
48. **Киселев Б.А.** Стеклопластики. М.: Госхимиздат, 1961.
49. **Барановский В.В., Дулицкая Г.М.** Слоистые пластики электроизоляционного назначения. М.: Энергия, 1976.
50. **Симонов Д.В., Серебрянников С.В.** Пути оптимизации технологии изготовления стеклопластиков // Тезисы докл. XII междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. М., 2006.
51. **Симонов Д.В., Серебрянников С.В.** Новые направления в технологии изготовления слоистых пластиков // Труды XI МКЭЭЭ. Алушта, 2006.
52. **Симонов Д.В., Серебрянников С.В.** Усовершенствование в технологии изготовления слоистых пластиков // Труды XII МКЭЭЭ. Алушта, 2008.
53. **Кузнецов Е.П., Лебедев В.И., Биржин А.П.** Энергосбережение в производстве электроизоляционных материалов: Учебное пособие. СПб., 2003.
54. **Симонов Д.В., Огоньков В.И., Афошина Е.В.** Усовершенствования в технологии изготовления стеклотекстолитов // *Электротехника*. 2009. № 11.

Научное издание

**Муракина Ольга Семеновна
Евтушенко Юрий Михайлович
Крушевский Георгий Александрович
Перлов Дмитрий Владимирович
Симонов Дмитрий Валентинович
Лебедев Владимир Иванович**

**ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
И СИСТЕМЫ ИЗОЛЯЦИИ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИН**

В двух книгах

Книга 1

*Редактор Н.Л. Пароева
Художественный редактор А.Ю. Землеруб
Технический редактор Т.А. Дворецкова
Корректоры Е.П. Севостьянова, В.В. Сомова
Компьютерная верстка В.В. Пак*

Подписано в печать с оригинала-макета 25.06.12 Формат 70×100/16

Бумага офсетная	Гарнитура Таймс	Печать офсетная
Усл. печ. л. 22,0	Усл. кр.-отт. 23,0	Уч.-изд.л. 20,6
Тираж 500 экз.	Заказ	

ЗАО «Издательский дом МЭИ», 111250, Москва, Красноказарменная, д. 14,
тел/факс: (495) 361-1681, адрес в Интернете: <http://www.mpei-publishers.ru>,
электронная почта: info@idmei.ru

Отпечатано в типографии ПЦ МЭИ, 111116, Москва, Красноказарменная, д. 13, стр. 4